

TECHNISCHE UNIVERSITÄT ILMENAU
FAKULTÄT FÜR MATHEMATIK UND NATURWISSENSCHAFTEN
INSTITUT FÜR PHYSIK

EVALUATION UND CHARAKTERISIERUNG
LOKALER DEFEKTE IN ORGANISCHEN
OPTOELEKTRONISCHEN BAUELEMENTEN
MITTELS BILDGEBENDER VERFAHREN UND
SIMULATIONEN

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

Verfasser:	M. Sc. Daniel Fluhr
Betreuender Hochschullehrer:	Prof. Dr. Stefan Krischok
Gutachter:	Prof. Dr. Stefan Krischok PD Dr. Harald Hoppe Prof. Dr. Elizabeth von Hauff
Fachgebiet:	Technische Physik I
Einreichung:	22.10.2018
Wissenschaftliche Aussprache:	17.04.2019

urn:nbn:de:gbv:ilm1-2019000219

Für meinen Bruder Christian

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Physikalische Grundlagen	3
2.1	Grundlagen der organischen Photovoltaik	3
2.2	Verlustmechanismen in organischen Solarzellen	8
2.3	Elektrische Charakterisierung und elektrisches Ersatzschaltbild	12
3	Experimentelle Methoden	17
3.1	Probenherstellung und Probenaufbau	17
3.2	Messaufbauten	20
3.2.1	Bildgebende Elektrolumineszenz	20
3.2.2	Lichtinduzierte Stromkartografierung	24
3.2.3	Lock-in Wärmebilder	31
3.2.4	Automatisierte Proben-Charakterisierung	35
3.3	Simulationskonzepte	37
3.3.1	Anwendung des Mikrodiodenmodells für die Simulation der bildgebenden Elektrolumineszenz	39
3.3.2	Anwendung des Mikrodiodenmodells für die Simulation der lichtinduzierten Stromkartografierung	40
3.3.3	Anwendung des Mikrodiodenmodells für die Simulation der strominduzierten Lock-in-Wärmebilder	40
4	Quantitative Auswertung des <i>dark spot</i> Wachstums	42
4.1	Stand der Technik	43
4.2	Experimentelle Durchführung	44
4.3	Dynamik eines einzelnen <i>dark spots</i>	47
4.4	Dynamik mehrerer <i>dark spots</i>	50
4.5	Dynamik des Randes	52
4.6	Simulation der Gesamtfläche	55
4.7	Zusammenfassung	58

5	Signalmustersimulation von Defekten in bildgebenden Verfahren	62
5.1	Stand der Technik	62
5.2	Experimentelle Durchführung	63
5.3	Lokale Defekte in Zellen	66
5.3.1	Referenzzelle	66
5.3.2	<i>dark spots</i>	68
5.3.3	Kurzschluss	74
5.4	Strukturierungsdefekte in Solar-Modulen	77
5.5	Zusammenfassung	90
6	Kombination komplementärer bildgebender Verfahren	92
6.1	Kombinierte Auswertungen bildgebender Methoden aus der Literatur	92
6.2	Theoretische Herleitung einer analytischen Lösung	94
6.3	Experimentelle Befunde	102
6.4	Erweiterungspotential und Zusammenfassung	104
7	Zusammenfassung und Ausblick	105

Abkürzungen

AM	Luftmasse (air mass)
DLIT	strominduzierte Lock-in Wärmebilder (dark lock-in thermography)
EBL	elektronblockierende Schicht (electron blocking layer)
ELI	bildgebende Elektrolumineszenz (electroluminescence imaging)
EQE	externe Quanteneffizienz
ETL	elektronleitende Schicht (electron transporting layer)
FEM	Finite-Elemente-Methode
FPA	Fokusebenen-Anordnung (Focal Plane Array)
HBL	lochblockierende Schicht (hole blocking layer)
HOMO	höchste besetzte Molekülorbital (highest occupied molecular orbital)
HTL	lochleitende Schicht (hole transporting layer)
ILIT	lichtinduzierte Lock-in Wärmebilder (illuminated lock-in thermography)
ITO	Indiumzinnoxid (indium tin oxide)
LBIC	lichtinduzierte Stromkartografierung (light beam induced current)
LUMO	niedrigste unbesetzte Molekülorbital (lowest unoccupied molecular orbital)
MDM	Mikro-Dioden-Modell
MPP	Punkt maximaler Leistung (maximum power point)
OPV	organische Solarzellen (organic photovoltaic)
P3HT	Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl)
PC₆₀BM	[6,6]-Phenyl-C ₆₁ Buttersäuremethylester
PC₇₀BM	[6,6]-Phenyl-C ₇₁ -butyric acid methyl ester
PCDTBT	Poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]
PCE	Wirkungsgrad (power conversion efficiency)
PEDOT	Poly(3,4-Ethylendioxythiophen)
PEI	Polyethylenimin
PLI	bildgebende Photolumineszenz (photoluminescenc imaging)
PSS	Poly(Styrolsulfonat)
PV	Photovoltaik
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung (physical vapour deposition)
TiO_x	Titanoxid

1 Einleitung

Ziel dieser Arbeit war, es Einblicke in die Defekte und deren Dynamik bei optoelektronischen organischen Bauteilen zu erhalten, wie auch eindeutige Erkennungsmerkmale für eine Reihe unterschiedlicher Defekttypen aufzuzeigen. Dazu wurde ein Ausschnitt der in diesen Bauteilen auftretenden Defekte experimentell untersucht und durch Simulationen rekonstruiert. Die dabei erlangten Erkenntnisse sind sowohl in der aktuellen Forschung von Belang, um organische Bauelemente weiter zu verbessern, als auch in der Industrie. Bei der Kommerzialisierung organischer Elektronik können die Erkenntnisse dieser Arbeit bei der auf bildgebenden Verfahren basierenden Qualitätskontrolle Anwendung finden.

Es wurden exemplarisch organische Solarzellen und an einigen Stellen Silizium-Solarzellen untersucht. Im Speziellen wurden Defekte betrachtet, die lokal in der Energiekonvertierungsfläche auftreten. Bildgebende Messmethoden, die orts aufgelöste Aussagen über die Proben zulassen, bilden dabei das Hauptuntersuchungsmittel. Ein beachtlicher Teil der Arbeit bestand darin, benötigte Messaufbauten für die Messanforderungen aufzubauen, zu erweitern und zu automatisieren, da die geringe Reproduzierbarkeit bei der Herstellung organischer Proben eine hohe Stückzahl für belastbare Ergebnisse fordert.

Zunächst wurden qualitative Messungen herangezogen, um die zeitliche Entwicklung eines Beispiel-Defektes zu untersuchen. Unter Zuhilfenahme weniger Annahmen lässt sich diese Dynamik gut durch Diffusionsmodelle simulieren. Das ermöglicht das globale Verhalten des Bauteiles zu reproduzieren. Dabei fielen jedoch Unterschiede der Signalverläufe der verwendeten Messmethoden auf.

Im weiteren Verlauf wurde der Grund für diese Unterschiede untersucht. Dies führte zu elektrischen Schaltkreissimulationen, mit denen sich der Verlauf der Signale der bildgebenden Messmethoden reproduzieren ließ. Diese dafür entwickelten elektrischen Schaltkreissimulationen bieten auch die Möglichkeit, die Signalverläufe von anderen lokal auftretenden Defekten beschreiben zu können. Damit war es möglich, Kombinationen verschiedener Messsignale aus mehreren bildgebenden Methoden mit unterschiedlichen Defekttypen zu verknüpfen.

Zuletzt wurde betrachtet, inwieweit es möglich ist, durch eine Kombination von zwei bildgebenden Verfahren, Rückschlüsse auf quantitative Größen orts aufgelöst ziehen zu können. Die Grundlage stellt hier die Invertierung des elektrischen Schaltkreises dar. Dazu wurden zwei komplementäre Messmethoden durch eine gemeinsame Auswertung kombiniert, da diese eine unterschiedliche Empfindlichkeit für die zu untersuchende Größe aufweisen.

Die in der Arbeit entwickelten und modifizierten Methoden lassen sich sowohl auf organische als auch auf andere Solarzellentypen anwenden. Darüber hinaus ist das Konzept prinzipiell auch auf flächige organische Leuchtdioden anwendbar.

2 Physikalische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die grundlegende Funktionsweise einer organischen Solarzelle und potenzielle dabei auftretende Störungen gezeigt. Zunächst wird die Energiekonversion in einer organischen Solarzelle dargestellt. Anschließend werden die grundlegenden Verlustmechanismen, die in derartigen Zellen typisch sind, aufgezeigt und ihre Einflüsse auf die Wirkungsweise erläutert. Viele dieser Defekte zeigen eine zeitliche Dynamik über die Lebensdauer des Bauteiles hinweg. Im Anschluss werden einige dieser Defekte im zeitlichen Verlauf betrachtet. Dabei wird gezeigt, welchen Einfluss die Degradation auf die Effizienz der Solarzelle hat. Am Ende dieses Abschnittes wird das typische Strom-Spannungs-Verhalten einer Solarzelle gezeigt und die geläufigsten elektronischen Ersatzschaltbilder eingeführt.

2.1 Grundlagen der organischen Photovoltaik

Der (innere) Photoeffekt ist der Mechanismus, der der Photovoltaik (PV) zu Grunde liegt. Dieser wurde zuerst von Alexandre Edmond Becquerel [1] 1839 experimentell nachgewiesen. Heinrich Hertz [2] und Wilhelm Hallwachs [3] führten ab 1886 weitere wichtige Untersuchungen zum Verständnis des (äußeren) Photoeffekts durch. Seine Grundlagen wurden von Albert Einstein [4] 1905 theoretisch beschrieben, wofür ihm 1921 der Nobelpreis der Physik verliehen wurde. Dabei kann ein Photon mit ausreichend hoher Energie absorbiert werden und ein Elektron aus einem energetisch niedrigen Zustand in einen höheren Zustand bringen. Ist die Energie, die das Elektron erhält, größer als die Austrittsarbeit des bestrahlten Materials, kann es das Material verlassen. Man bezeichnet diesen Vorgang als äußeren Photoeffekt. Ist die Energie kleiner als die Austrittsarbeit muss es freie Zustände geben, in die das Elektron angeregt werden kann. Im Falle eines Halbleiters ist mindestens eine Energie nötig, um die Bandlücke zu überwinden, die einen Energiebereich ohne Elektronenzustände darstellt. Mit energiereicheren Lichtquanten können auch tiefer liegende Elektronen angehoben werden. Durch diese Prozesse können auch Zustände erreicht werden, die oberhalb der unteren Kante des Leitungsbandes liegen. Durch

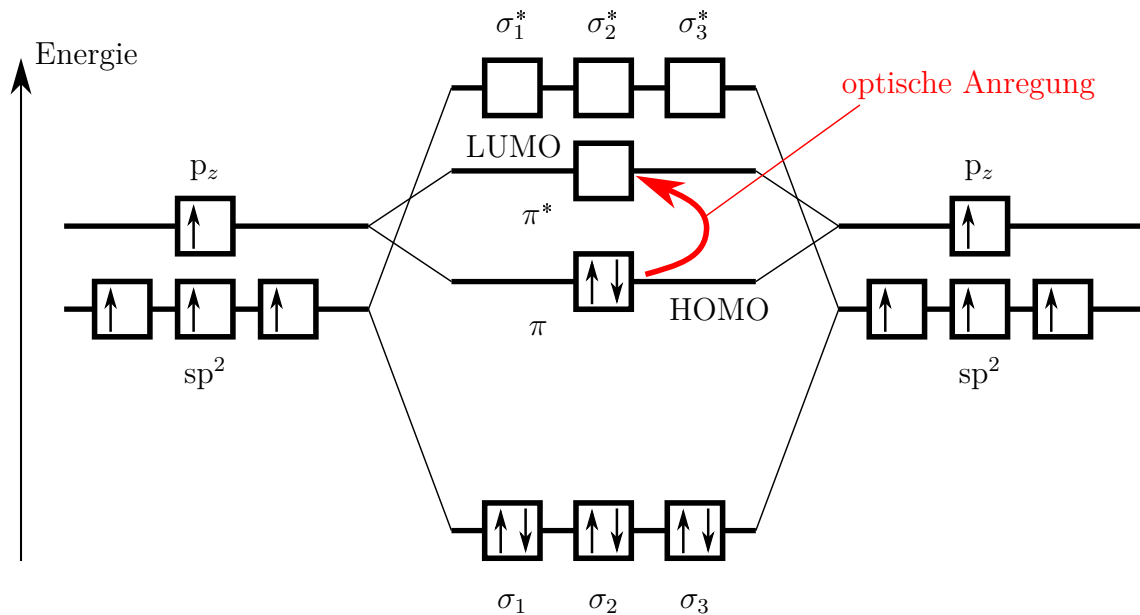


Abb. 2.1: Energieniveaudiagramm; dargestellt ist die sp^2 -Hybridisierung eines C-Atomes in drei sp^2 - und ein p-Orbital, die jeweils mit einem Elektron besetzt sind (linker und rechter Teil). Die sp^2 -Orbitale gehen σ -Bindungen mit anderen C-Atomen ein, wobei bindende (σ) und antibindende (σ^*) Zustände entstehen. Die energetisch niedrigeren bindenden Zustände werden von den Elektronen des C-Atomes und benachbarter Atome eingenommen. Das p-Orbital bildet zusammen mit den p-Orbitalen benachbarter C-Atome ein π -System mit bindenden (π) und antibindenden (π^*) Zuständen. Der bindende Zustand wird von den restlichen Elektronen eingenommen. Ein Übergang von $\pi \rightarrow \pi^*$ durch optische Anregung ist möglich, ohne eine Dissoziation des Moleküls zu erzeugen.

Wechselwirkung mit Phononen werden diese Zustände in ca. 10^{-12} s entvölkert [5]. Die Elektronen relaxieren durch Abgabe ihrer überschüssigen Energie an Phononen an die untere Kante des Leitungsbandes. In diesem Zustand ist ihre Lebensdauer deutlich größer, da eine sehr große Energiemenge auf einmal abgegeben werden muss. Typische Lebensdauern sind hier bis zu 10^{-3} s [5].

In organischen Halbleitern stellt sich die Situation etwas anders dar. Die Absorption eines Photons geschieht hier auf einem einzelnen Molekül. Die beteiligten elektronischen Zustände sind in der Regel konjugierte π -Orbitale. Diese Orbitale entstehen in organischen Molekülen durch eine sp^2 -Hybridisierung des Kohlenstoffes. Dabei können die derart hybridisierten Orbitale σ -Bindungen mit z. B. anderen Kohlenstoffatomen eingehen (vgl. Abb. 2.1). Die letzte noch nicht gesättigte Bindung steht dabei senkrecht auf dieser Bindungsebene und bildet mit den benachbarten, ebenfalls senkrecht stehenden Orbitalen das π -System aus. Das Energieschema der einzelnen Atome spaltet im Molekülverbund in bindende und antibindende Molekülorbitale auf. Dabei kann das höchste besetzte Molekülorbital (highest occupied

molecular orbital, HOMO) und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) mit dem Valenzband bzw. Leitungsband eines klassischen Halbleiters identifiziert werden. Die geringste Energiemenge, die nun von einem Photon eingetragen werden muss, um ein Elektron aus dem HOMO in das LUMO anzuheben, liefert die optische Bandlücke für dieses Material. In diesem Fall entstehen aber keine freien Ladungsträger, sondern das angeregte Elektron zusammen mit dem entstandenen Loch¹ befinden sich auf dem selben Molekül. Dieses gebundene Elektronen-Loch-Paar wird als Frenkel-Exziton bezeichnet. Aufgrund der örtlichen Nähe der Teilchen zueinander sind durch die Coulomb-Wechselwirkung Bindungsenergien zwischen 0,1–1 eV möglich [6, 7]. Da diese Werte deutlich größer als die thermische Energie $k_B T \approx 26 \text{ meV}$ bei 300 K sind, dissoziieren die Ladungsträger nicht bei Raumtemperatur. Die Trennung erfolgt an Grenzflächen, an denen z. B. ein Donator- und ein Akzeptor-Material in Kontakt gebracht werden. Durch die Energiedifferenz der beiden LUMO-Niveaus kann ein Elektron aus dem Donatormaterial in den Akzeptor wechseln (vgl. Abb. 2.2). Entsprechend kann ein Loch aus dem Akzeptormaterial aufgrund einer Differenz der beiden HOMO-Niveaus in das Donatormaterial wechseln. Dabei entsteht ein sogenanntes *charge-transfer exciton* (Ladungstransfer-Exziton) [8] bei dem die beiden Ladungen nur noch sehr leicht über zwei Moleküle hinweg aneinander gebunden sind. Dieser Zustand lässt sich bei Raumtemperatur thermisch spalten und es entstehen freie Ladungsträger.

Damit eine solche Ladungstrennung möglich ist, muss das zuvor erzeugte Exziton eine Grenzfläche erreichen. Da das Exziton elektrisch neutral ist, findet eine Fortbewegung nur in Form von Diffusion statt. Typische Diffusionslängen liegen in der Größenordnung von bis zu 10 nm, bis das Elektron mit dem Loch rekombiniert. Um diese kurzen Strecken zu realisieren, wird in der sogenannten *bulk heterojunction* das Donator- und Akzeptor-Material fein miteinander vermischt. Eine völlige Durchmischung würde aber wiederum den freien Ladungsträgern keine Perkolationswege in einer reinen Phase ermöglichen, auf denen sie zu den Elektroden abgeführt werden könnten. Daher ist ein Kompromiss zwischen Durchmischung und Phasenseparation von Donator- und Akzeptor-Material nötig. Die damit verbundene morphologische Einstellung zur Optimierung nimmt einen großen Bereich aktueller Forschung ein [9–12]. Gelingt es nun das Exziton zu trennen, können die Elektronen im Akzeptor und die Löcher im Donator zu ihren entsprechenden Elektroden fließen. Dort stehen sie dann auf unterschiedlichen elektrochemischen Potentialen zur Entnahme bereit.

¹Elektronenvakananz

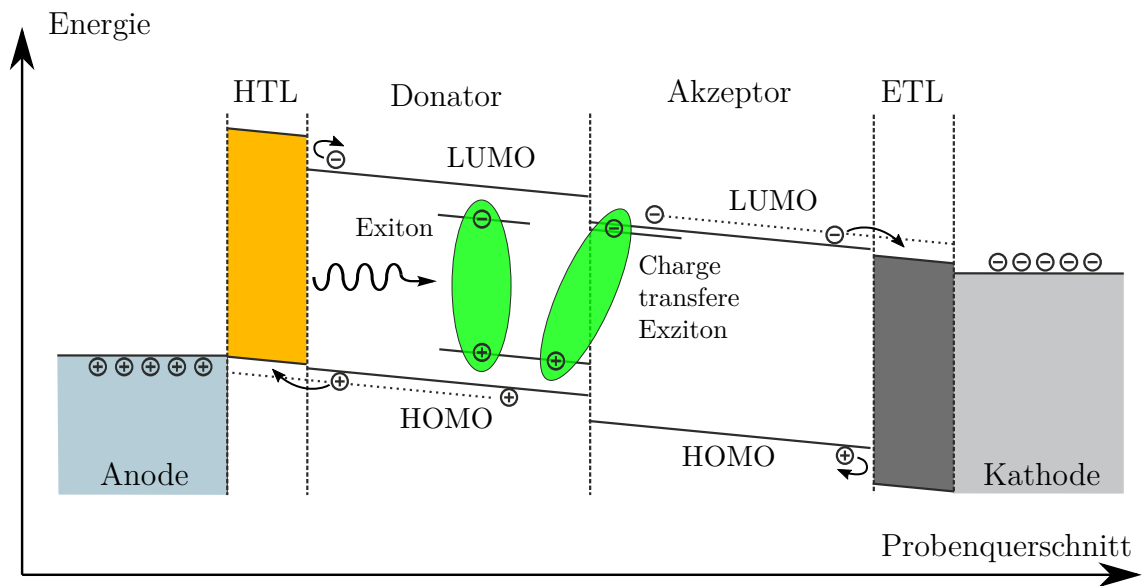


Abb. 2.2: Ein einfallendes Photon mit ausreichend hoher Energie kann ein Elektron aus dem HOMO anregen. Es entsteht ein Exziton, das durch Diffusion an eine Donator-Akzeptor-Grenzfläche gelangt. Dort werden die Ladungsträger separiert, wobei die Elektronen in das LUMO des Akzeptors und die Löcher in das HOMO des Donators gelangen. Der Gradient im elektrochemischen Potential ist die Ursache der entsprechenden Ladungsträgeransammlung an der Kathode und der Anode.

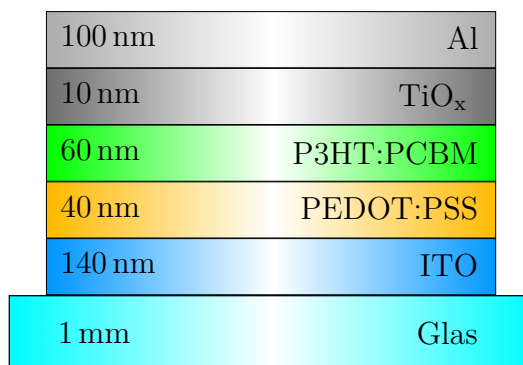


Abb. 2.3: Beispielhafter schematischer Aufbau einer organischen Dünnschicht-Solarzelle.

Um Rekombination von Ladungsträgern an den Elektroden zu vermeiden, werden selektive Schichten zwischen der Elektrode und der Absorptionsschicht eingebracht. Durch das Anpassen der Energielücke dieser kann erreicht werden, dass nur eine Sorte Ladungsträger die Elektrode erreicht (vgl. Abb. 2.2). So werden auf der Kathodenseite die Elektronen transmittiert und die Löcher geblockt. Daraus ergeben sich die Bezeichnungen elektronleitende Schicht (electron transporting layer, ETL) gleichbedeutend mit lochblockierende Schicht (hole blocking layer, HBL). Entsprechendes gilt für die Anodenseite in Bezug auf die Löcher: lochleitende Schicht (hole transporting layer, HTL) und elektronblockierende Schicht (electron blocking layer, EBL).

Eine typische organische Solarzelle setzt sich daher aus einer Abfolge von Schichten zusammen, deren Dicken ca. 10–200 nm betragen. (vgl. Abb. 2.3). Es lässt sich zwischen einem konventionellen und einem invertierten Aufbau unterscheiden. Konventionell bedeutet dabei, dass die substratseitige Elektrode die Löcher und die abschließende Elektrode die Elektronen sammelt. Im Fall des invertierten Aufbaus ist dieser Umstand genau umgekehrt. Beispielhaft wird in Abb. 2.3 eine typische Zelle in der konventionellen Anordnung gezeigt. Ausgangspunkt ist ein durchsichtiges Trägersubstrat auf das das Dünnschichtsystem aufgebracht wird. Dafür werden zumeist Glas oder Kunststofffolien verwendet. Darauf befindet sich eine transparente Elektrode, z. B. Indiumzinnoxid (indium tin oxide, ITO), gefolgt von einer lochleitenden Schicht. Hier kommt Poly(3,4-Ethylendioxythiophen) (PEDOT):Poly(Styrolsulfonat) (PSS) wie auch Oxide wie Molybdänoxid (MoO₃) zum Einsatz. Die Absorptionsschicht, auch Aktivschicht genannt, kann z. B. aus einem Gemisch aus Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT) und [6,6]-Phenyl-C₆₁Buttersäuremethylester (PC₆₀BM)

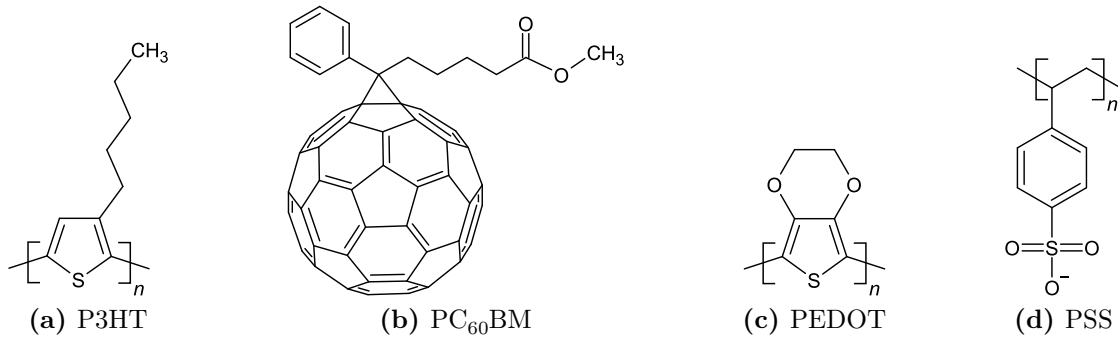


Abb. 2.4: Strukturformeln der organischen Materialien.

bestehen. Die Strukturformeln der organischen Moleküle sind in Abb. 2.4 dargestellt. Auf die Aktivschicht kann optional eine elektronenleitende Schicht aus z. B. Titanoxid (TiO_x) folgen. Abschließend werden als Rückkontakte meist Metalle wie z. B. Aluminium verwendet. Im invertierten Aufbau kommt als Rückkontakt aufgrund der größeren benötigten Austrittsarbeit oft Silber zum Einsatz.

2.2 Verlustmechanismen in organischen Solarzellen

Im Abschnitt 2.1 wurde der ideale Fall der Funktion einer (organischen) Solarzelle beschrieben. Bedingt durch die Umwelt, die Herstellung, thermodynamische Grenzen oder die Alterung der Zellen treten aber parasitäre Effekte auf. Diese können die Effizienz oder Lebensdauer der Zelle schmälern. In diesem Abschnitt sollen diese verschiedenen Verlustmechanismen beschrieben werden. Im anschließenden Abschnitt wird auf einige Verlustmechanismen im zeitlichen Verlauf eingegangen.

Die Sonne stellt die primäre Energiequelle für die Solarzelle dar. Dabei trifft die Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung auf die Erde. Der spektrale Energiefluss, der bis zu unserem Planeten kommt und außerhalb der Atmosphäre gemessen werden kann wird als AM0 bezeichnet. Er enthält im Mittel eine Strahlungsintensität, die der von der Weltorganisation für Meteorologie (WMO) 1982 festgelegten Solarkonstante mit 1367 W m^{-2} entspricht [13]. Diese Strahlung wird in der Atmosphäre zum Teil reflektiert und absorbiert. Dabei spielt neben der Zusammensetzung der Atmosphäre der Einfallswinkel und damit der in ihr zurückgelegte Weg eine wichtige Rolle. Das auf der Erde ankommende Sonnenspektrum ist daher räumlich und zeitlich nicht konstant. Um eine Vergleichbarkeit und einen Standard zu erhalten, wird das AM 1.5g Spektrum definiert und für Testmessungen herangezogen.

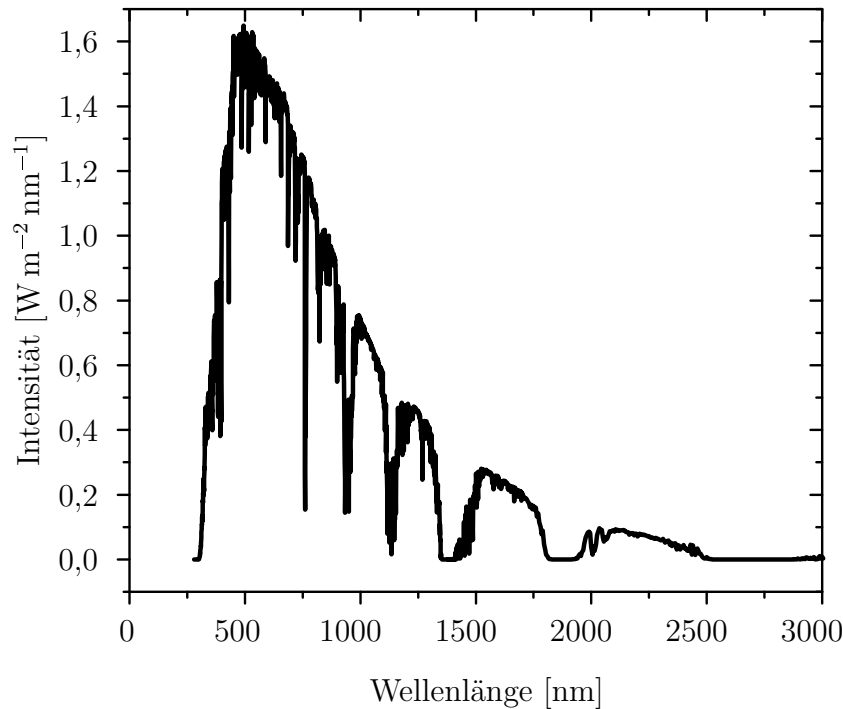


Abb. 2.5: Intensitätsspektrum des AM1.5g Sonnenspektrums auf der Erde. Das einem Standard-spektrum bei $48,2^\circ$ geografischer Breite und einer Neigung von 37° gegenüber der Erdoberfläche entspricht. Es dient als Referenzspektrum zum Charakterisieren von Solarzellen.

gen. Abb. 2.5 zeigt den spektralen Verlauf der Intensität dieses Referenzspektrums, das Integral und somit die gesamte Intensität beträgt 1000 W m^{-2} . AM 1.5 steht für die 1,5 fache Luftmasse (air mass, AM), die die Sonnenstrahlung in der Atmosphäre durchdringen muss, im Gegensatz zu einem senkrechten Einfall (AM1). Diese erhöhte Luftmasse korrespondiert mit einem Einstrahlungswinkel von $48,2^\circ$. Dieser Standard ist durch die Norm IEC 904-3 (1989) Teil III festgelegt. Durch das an AM 1.5 angehängte „g“ wird die allgemein verwendete Variante bezeichnet, die eine Neigung der Messebene von 37° gegenüber der Erdoberfläche aufweist.

Trifft die auf der Erdoberfläche ankommende Strahlung nun auf eine Solarzelle, treten bei der optischen Einkopplung wieder Verluste durch Reflexion auf. Antireflexschichten können diese Einkopplung zwar verbessern, sind aber wellenlängenselektiv. Das in das Bauteil eingekoppelte Photon kann nun auch im nicht photoaktiven Bereich absorbiert werden und ist damit für eine Energiekonvertierung verloren. Parasitäre Absorptionen treten vor allem in der transparenten Elektrode auf, da hier ein Kompromiss zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Transparenz gefunden werden muss. Im weiteren Verlauf können die erzeugten Exzitonen strahlend oder nicht

strahlend rekombinieren bevor sie eine Grenzfläche erreichen an der die Ladungsträger getrennt werden. Dies führt im ersten Fall zu einer Abstrahlung der Energie als Photon und im zweiten Fall durch Streuung an Phononen zu einer Erwärmung, mit anschließender Temperaturstrahlung. An der Grenzfläche können die sich in CT-Zuständen (*charge-transfer*) befindlichen Ladungsträger mit ihren Partner rekombinieren (monomolekulare Rekombination). Die im weiteren Verlauf erfolgreich getrennten Ladungsträger können mit ebenfalls freien Ladungsträgern anderen Vorzeichens rekombinieren (bimolekulare Rekombination). Dies tritt insbesondere an Grenzflächen und besonders stark an Grenzflächen mit Metallen auf, da hier eine hohe Ladungsträgerdichte an Rekombinationspartnern vorliegt. Fallenzustände spielen bei der Ladungsträgerrekombination eine entscheidende Rolle [7, 14]. Dies sind Energiezustände im Inneren der Bandlücken der beteiligten Halbleiter. Sie fangen eine Ladung durch eine Energiesenke ein und hindern diese daran, das Bauteil zu verlassen. Durch die größere Verweildauer steigt die Wahrscheinlichkeit zur Rekombination mit einem weiteren Ladungsträger. Auch auftretende Energiebarrieren an Grenzschichten können Rekombination begünstigen. Steht den Ladungen kein Perkolationsweg zu der entsprechenden Elektrode zur Verfügung, rekombinieren diese auch.

Extreme Formen von Fallenrekombination stellen Kurzschlüsse dar. Dabei fließen die Ladungen nicht durch den externen Stromkreis sondern über eine Stelle des Bauteils bei der Front- und Rückelektrode mit geringem Widerstand verbunden sind. Dies kann beispielsweise auftreten, wenn die Aktivschicht bei der Herstellung nicht flächig benetzt, eine große Rauheit der transparenten Elektrode vorliegt oder durch Ionenmigration aus der Metallelektrode in die Aktivschicht [15].

Fehler bei der Produktion können dabei Ursachen für Verlustmechanismen sein. Partikel aus der Luft können beim Aufbringen der einzelnen Schichten in den Schichtaufbau mit eingebaut werden. Diese verhindern das geschlossene Abscheiden der nachfolgenden Schichten und können dadurch, je nachdem in welchen Schichten sie auftreten, verschiedene Defekte, wie z. B. einen Kurzschluss, zur Folge haben. Partikeleinschlüsse sind in organischen Solarzellen ein häufig vorkommendes Phänomen. Eine Beschichtung in Reinraumumgebung wird von der Industrie möglichst vermieden, um die Produktionskosten niedrig halten zu können.

Ein weiterer Fehler der auftreten kann, ist eine starke Variation der Dicken einzelner Schichten bei der Beschichtung. Dadurch wird das optische Einkoppeln von Licht verändert, denn die Veränderung des Schichtaufbaus zieht eine Änderung der

wellenlängenabhängigen Reflexion nach sich (Mikrokavität). Dabei ändert sich auch die elektrische Feldverteilung (Lichtfeldverteilung) im Schichtaufbau [16], wodurch die Absorption, und damit Ladungsträgergeneration, in der Aktivschicht vermindert werden kann. Insbesondere ist die Aktivschicht selbst sensitiv auf Schichtdickenänderungen, dabei können zu dicke Schichten ein effektives Sammeln der Ladungsträger verhindern, da sich Raumladungszonen ausbilden, die dem elektrischen Anteil, des für den Ladungstransport verantwortlichen Gradienten im elektrochemischen Potential entgegenwirken [17]. Auch Unterschiede in der Schichtdicke der Elektroden erzeugen Probleme. Sie führen zu einem inhomogenen Flächenwiderstand, wodurch das Abführen der Ladungsträger behindert wird und ohmsche Verluste auftreten. Bei der Herstellung von organischen PV Modulen können Fehler bei der monolithischen Verschaltung der einzelnen Zellen auftreten. Beispielsweise kann die Strukturierung nicht vollständig erfolgen oder die Lage der drei Strukturierungen zueinander ist fehlerhaft. Die Strukturierung von Modulen wird im Abschnitt 3.1 ausführlicher erläutert.

Zeitliche Entwicklung von Defekten - Degradation

Ein Defekt kann zwei relevante negative Folgen für die Solarzelle haben: Er vermindert den Wirkungsgrad (power conversion efficiency, PCE) der Solarzelle von Beginn ihres Lebenszyklusses an oder er bedingt einen Rückgang der PCE über die Lebensdauer der Solarzelle hinweg. Beide Folgen können natürlich auch kombiniert auftreten. Daher können die Folgen von einigen Defekten nicht direkt nach der Herstellung quantifiziert werden. Im Folgenden werden einige der häufig auftretenden sich zeitlich ändernden Defekte (Degradationsmechanismen) aufgezeigt und anschließend eine Möglichkeit gezeigt, ihren Beitrag zu quantifizieren.

In organischen Solarzellen sind die Beweglichkeit und die Lebensdauer der Exzitonen sehr gering. Das hat eine maximale Diffusionslänge von ca. 10 nm zur Folge [18]. Das macht es nötig, das Akzeptor- und das Donator-Material auf eben dieser Größenskala fein zu durchmischen. Gleichzeitig sind Perkulationspfade für die freien Ladungsträger nach dem Aufspalten der Exzitonen notwendig, um die Ladungen abführen und nutzen zu können [19]. Die hier nötige optimale Morphologie stellt aber im Allgemeinen nicht das thermodynamische Gleichgewicht des Systems dar, daher treten morphologische Änderungen auf, die Auswirkung auf die PCE haben können [20]. Insbesondere die Fullerene diffundieren in der Aktivschicht und bilden Kristalle. Dieser Effekt wird durch höhere Temperaturen verstärkt [21, 22].

Zur Untersuchung der Morphologie können eine Vielzahl von Verfahren eingesetzt werden. Durch Streuuntersuchungen mit Neutronen oder Röntgenstrahlen lassen sich Aussagen über die Verteilung der Materialien, deren Kristallinität und die Ausrichtung der Kristalle machen. Mikroskopie mit Röntgenstrahlen, Elektronenstrahlen, sichtbarem Licht oder durch Rasterkraftmikroskope ermöglicht eine räumliche Abbildung und damit Aufschluss über Kristall und Domänengröße. Für orts aufgelöste Messungen entlang der Tiefe der Probe kommt z. B. Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) oder Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) zum Einsatz, dabei wird das Tiefenprofil durch Sputtern der Schicht erreicht. [9, 23]

In einer organischen Solarzelle kann eine Vielzahl von chemischen Reaktionen der beteiligten Materialien oder an den vorhandenen Grenzflächen ablaufen. Dies kann zu einer Verminderung der Lichtabsorption führen, wenn z. B. das Polymer durch Licht aufgespalten wird, dieser Effekt wird als Photobleichung bezeichnet [24–26]. Sauerstoff und Wasserdampf stellen eine weitere große Gefahr für die organische Solarzelle dar, da diese eine Oxidation der metallischen Elektrode oder, in Verbindung mit Licht, der Aktivmaterialien bewirken [27]. Dadurch entsteht z. B. eine isolierende Schicht zwischen der Elektrode und der Aktivschicht, wodurch die Ladungsträger gehindert werden die Solarzelle zu verlassen.

Zur Messung des sogenannten *photobleaching*, bei dem das Absorptionsvermögen des Absorbermaterials verringert wird, bieten sich Absorptionsmessungen und bildgebende Photolumineszenz an. Die laterale Ausbildung der durch Oxidation hervorgerufenen isolierenden Schichten lässt sich z. B. durch lichtinduzierte Stromkartografierung (vgl. Abschnitt 3.2.2) und bildgebende Elektrolumineszenz (vgl. Abschnitt 3.2.1) verfolgen. Des Weiteren ist es bei organischen Materialien (z. B. RRa-P3HT, PCDTBT und PTB-7) möglich, die Menge des eingedrungenen Sauerstoffes durch transiente Absorptionsspektroskopie zu bestimmen [28]. Das eingedrungene O₂ verkürzt die Lebenszeit der triplet Exzitonen [29], was durch einen Einbruch des transienten Absorptionssignales nachgewiesen werden kann.

2.3 Elektrische Charakterisierung und elektrisches Ersatzschaltbild

Die Standardmethode, eine Solarzelle zu charakterisieren, liegt darin, den fließenden Strom bei verschiedenen externen Spannungen zu ermitteln. Dabei werden Strom-

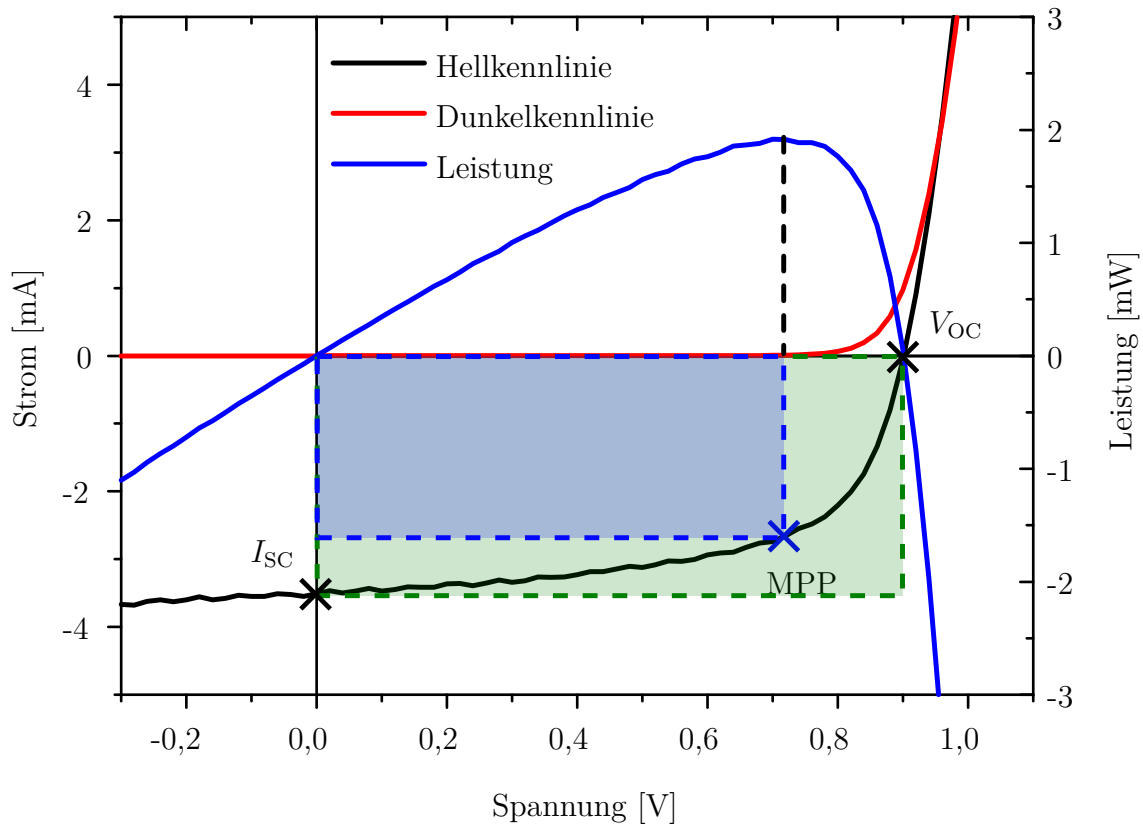


Abb. 2.6: Strom-Spannungs-Charakteristik einer Solarzelle mit wichtigen Kenngrößen. Die Dunkelkennlinie (rot) zeigt das unbeleuchtete Verhalten des Bauteils. Entsprechend zeigt die Hellkennlinie (schwarz) das Verhalten unter Beleuchtung. Zur Bestimmung der maximal zu entnehmenden elektrischen Leistung ist diese in blau mit aufgeführt. Weitere Details sind dem Text zu entnehmen.

Spannungskurven (IV-Kurven) im Dunkeln und unter Beleuchtung, mit AM 1.5 bei 1000 W m^{-2} , gemessen. Da die Zellengröße unterschiedlich sein kann, wird der ermittelte Strom oft durch die Größe der aktiven Fläche geteilt, um die Stromdichte J im Bauteil zu erhalten. Hier sei darauf hingewiesen, dass im Fall von Solarmodulen besondere Vorsicht mit den Begrifflichkeiten geboten ist, da nur die Fläche einer Unterzelle betrachtet werden darf, um die im Bauteil auftretende Stromdichte zu ermitteln. Darüber hinaus kann die Stromdichte in Modulen auch von Zelle zu Zelle variieren, sollten diese unterschiedlich groß sein. Dies kann oft zu Fehlern führen, wenn die Stromdichte zur Berechnung der PCE herangezogen wird. Abb. 2.6 zeigt eine typische IV-Kurve für eine Dunkelmessung (rot) und eine Hellmessung (schwarz) sowie die extrahierte elektrische Leistung (blau). Dabei treten charakteristische Kenngrößen von Solarzellen auf:

- Kurzschlussstromdichte J_{SC} : Der externe Strom I_{SC} bezogen auf die Größe der Aktivfläche, der bei kurzgeschlossener Zelle unter Beleuchtung fließt. (sc - engl.: „short circuit“)
- offene Klemmspannung V_{OC} : Die maximale Spannung, die an den Kontakten bei Nichtbelastung unter Beleuchtung anliegt. (oc - engl.: „open circuit“)
- Punkt maximaler Leistung (maximum power point, MPP): Arbeitspunkt der Zelle mit maximaler elektrischer Leistungsentnahme.
- V_{mpp} : Spannung am Arbeitspunkt maximaler Leistung
- J_{mpp} : Strom I_{mpp} am Arbeitspunkt maximaler Leistung bezogen auf die Größe der Aktivfläche
- Füllfaktor FF: Das Leistungs-(Dichte-)Verhältnis zwischen MPP und dem Produkt aus offener Klemmspannung und Kurzschlussstrom(-Dichte) (Quotient aus blauer und grüner Rechteck-Fläche in Abb. 2.6)

$$FF = \frac{I_{mpp} \cdot V_{mpp}}{I_{SC} \cdot V_{OC}} \quad (2.1)$$

Daraus lässt sich die Effizienz η der Solarzelle als Quotient der erhaltenen elektrischen Leistung durch die auf die Zellfläche eingestrahlte Strahlungsleistung ermitteln.

$$\eta = \frac{I_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF}{A \cdot \Phi_S} \quad (2.2)$$

Dabei sind Φ_S die einfallende Strahlungsleistung der Sonne (1000 W m^{-1}) und A die Gesamtfläche der Solarzelle oder des Solarmoduls.

Ersatzschaltbild

Zur Beschreibung der Solarzelle wird oft ein Ersatzschaltbild nach Abb. 2.7 verwendet. Dabei wird der pn-Übergang durch eine Diode mit Diodensättigungsstromdichte J_0 und einer Diodenidealität n beschrieben. Der Parallelwiderstand R_p beschreibt dabei parasitäre Leckströme parallel zur Diode, der Serienwiderstand R_s ist eine Zusammenfassung aller in Reihe auftretender Widerstände. R_s setzt sich u.a. aus

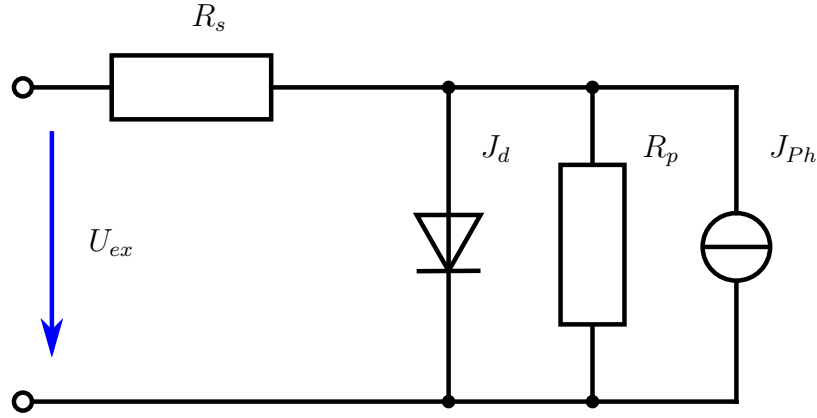


Abb. 2.7: 1-Dioden-Ersatzschaltbild einer Solarzelle. Die Diode zusammen mit dem Serien- und Parallelwiderstand repräsentieren einen verlustbehafteten p-n-Übergang. Die Stromquelle repräsentiert die durch den inneren Photoeffekt frei werdenden Ladungen.

den Kontaktwiderständen der einzelne Schichten untereinander, den Schichtwiderständen selbst und Leitungswiderständen zusammen. Die Ladungsträgergeneration durch das absorbierte Licht wird durch eine Stromquelle mit der Fotostromdichte J_{Ph} repräsentiert. J_{Ph} ist vor allem von der Lichtintensität der auf die Zelle ankommenden Strahlung abhängig sowie von der Absorption der Aktivschicht. Zur Modellierung der gesamten Zelle wird das Superpositionsprinzip herangezogen, wonach die Hellkennlinie durch Subtraktion des Photostroms aus der Dunkelkennlinie hervorgeht [30]. Für eine mathematische Beschreibung wird die Diode durch die Shockley-Gleichung beschrieben:

$$J_d = J_0 \left[\exp \left(\frac{U_d \cdot e}{n \cdot k_B T} \right) - 1 \right]. \quad (2.3)$$

Dabei ist J_d die Diodenstromdichte, J_0 die Diodensättigungsstromdichte, U_d die Diodenspannung, n der Diodenidealitätsfaktor, e die Elementarladung, k_B die Boltzmannkonstante und T die Temperatur. Anschließend kann unter Zuhilfenahme der Kontinuitätsgleichung für elektrische Ströme (Kirchhoffsche Knotenregel) eine Gleichung zur Beschreibung des gesamten Ersatzschaltbildes aufgestellt werden:

$$J_{ex} = J_0 \left[\exp \left(\frac{U_{ex} - J_{ex} R_s}{n \cdot U_{th}} \right) - 1 \right] + \frac{U_{ex} - J_{ex} R_s}{R_p} - J_{Ph}. \quad (2.4)$$

Dabei gelten die Bezeichnungen wie in Gl. 2.3 sowie die externe Stromdichte J_{ex} , die externe Spannung U_{ex} , der Serienwiderstand R_s , der Parallelwiderstand R_p , die

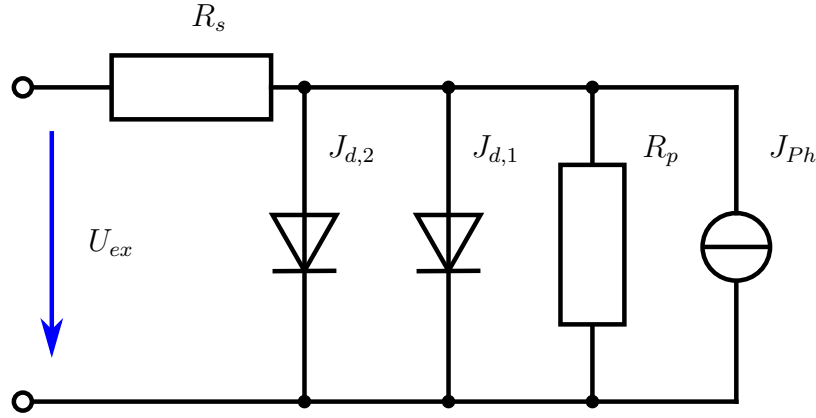


Abb. 2.8: 2-Dioden-Ersatzschaltbild einer Solarzelle. Eine Diode zusammen mit dem Serien- und Parallelwiderstand repräsentieren eine verlustbehafteten p - n -Übergang. Die zweite Diode stellt den Verlust durch Shokley-Read-Hall Rekombination dar. Die Stromquelle repräsentiert die durch den inneren Photoeffekt frei werdenden Ladungen.

Photostromdichte J_{Ph} und $U_{th} = \frac{k_B T}{e}$ als thermische Spannung.

Das verwendete 1-Dioden-Modell wurde ursprünglich für Si basierte Solarzellen entwickelt und in die Organik zur Beschreibung organischer Solarzellen mit übernommen. Dadurch lassen sich den einzelnen Größen oft keine eindeutigen physikalischen Bedeutungen mehr zuordnen [31]. In besonderem Maße gilt das für die Diodenidealität n . Ein weiteres weit verbreitetes Ersatzschaltbild, das bei Si-Solarzellen zum Einsatz kommt ist das in Abb. 2.8 dargestellte 2-Dioden-Ersatzschaltbild. Dabei wird der pn -Übergang durch eine Diode mit Idealität $n_1 = 1$ und ein Verlust durch Shokley-Read-Hall-Rekombination durch eine weitere Diode mit $n_2 = 2$ repräsentiert. Dies wird im 1-Dioden-Modell mit Diodenidealitäten $1 < n < 2$ genähert. In Untersuchungen an organischen Solarzellen sind aber noch weitere Einflussfaktoren gefunden worden, die die Diodenidealität stark beeinflussen und sogar $n > 2$ ermöglichen. Eine einfache Interpretation dieser Größe ist also nicht möglich.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Probenherstellung und Probenaufbau

Die Herstellung der in dieser Arbeit untersuchten Proben erfolgte durch Mitarbeiter der Arbeitsgruppe, im einzelnen Dr. Burhan Musin, Shahidul Alam oder Kai-Rudi Eberhard, durch externe Partner oder es handelt sich um kommerziell erhältliche Proben. Im Allgemeinen kamen bei den in der Arbeitsgruppe hergestellten Proben drei unterschiedliche Layouts für Einzelzellen zum Einsatz. Diese sind in Abb. 3.1 dargestellt und werden im Weiteren als MDM-, Finger- sowie Effizienz-Layout bezeichnet. Im Falle des Effizienz- und Fingerlayouts ist nur eine der vier Zellen pro Substrat dargestellt. Die Proben sind auf kommerziell erhältlichem ITO Glas aufgebracht, wobei das ITO durch nasschemisches Ätzen auf die in Abb. 3.1 dunkelblau bzw. grün dargestellte Fläche strukturiert wird. Anschließend werden die verschiedenen Schichten durch Rotationsbeschichtung aufgebracht, wobei hier insbesondere die verwendeten Lösungsmittel, die Temperatur und die Rotationsgeschwindigkeit für die Homogenität und die Dicke der jeweiligen Schicht bestimmend sind. Optional werden bei einigen Schichten Ausheizphasen angewandt, bei denen die Probe für typischerweise 5–15 min bei Temperaturen zwischen 110–180 °C gehalten werden. Dies ermöglicht zum einen eine bessere Verdunstung des verwendeten Lösemittels, zum anderen lässt sich die Morphologie, insbesondere der Aktivschicht, dadurch beeinflussen. Die in der Arbeit zur Anwendung gekommenen organischen Materialien für die Aktivschicht sind: Poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)] (PCDTBT) und [6,6]-Phenyl-C₇₁-butyric acid methyl ester (PC₇₀BM) sowie P3HT und PC₆₀BM. Die Strukturformeln dieser Materialien sind in Abb. 3.2 bzw. Abb. 2.4 dargestellt. Abschließend wird eine Rückelektrode durch physikalische Gasphasenabscheidung (physical vapour deposition, PVD) durch eine Schattenmaske aufgebracht (graue, gelbe und grüne Fläche in Abb. 3.1). Damit ergeben sich ein Frontkontakt (grau), ein Rückkontakt (gelb) und der aktive Bereich der Solarzelle (grün). Somit ergibt sich eine Fläche des aktiven Bereichs mit Zelllänge l und Zellbreite b ($l \times b$) von ca. $10 \times 11 \text{ mm}^2$ für das MDM-

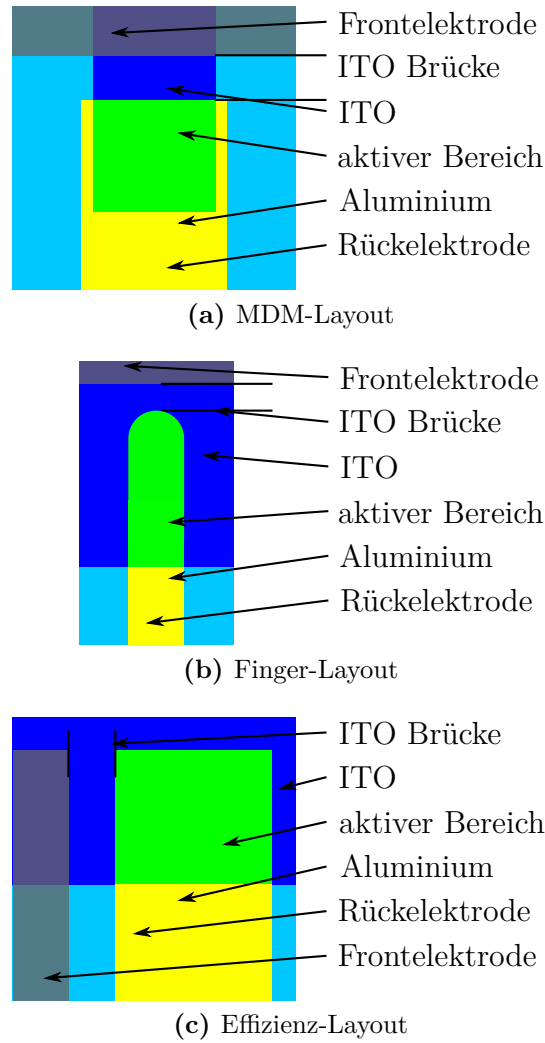


Abb. 3.1: Layout der experimentell verwendeten Proben. Die Aluminiumkontakte sind gelb bzw. grau dargestellt, die transparente Elektrode (ITO) dunkelblau und der sich ergebende aktive Bereich der Solarzelle grün.

Layout und $6 \times 7 \text{ mm}^2$ für das Effizienz-Layout bzw. eine Gesamtfläche von $0,5 \text{ cm}^2$ für das Finger-Layout. Zur sicheren Trennung des Front- und Rückkontaktes ist eine ITO-Brücke notwendig, diese verhindert einen Kurzschluss der Zelle, der durch eine leitende Verbindung zwischen den beiden Kontakten entstehen würde (vgl. Abb. 3.1 gelbe und graue Fläche). Diese Brücke sollte möglichst niederohmig sein, um einen Beitrag zum Serienwiderstand zu vermeiden. Der Flächenwiderstand von ITO ($12 \Omega/\square$)² ist im allgemeinen deutlich höher als der des metallischen Rückkontakts (Al: $0,16 \Omega/\square$) [32], daher kann ein Beitrag des Rückkontaktes im Allgemeinen ver-

²Die physikalische Einheit des Flächenwiderstandes ist Ω , zur Verdeutlichung das es sich um einen Flächenwiderstand handelt wird dieser aber oft mit der Einheit Ω/\square angegeben.

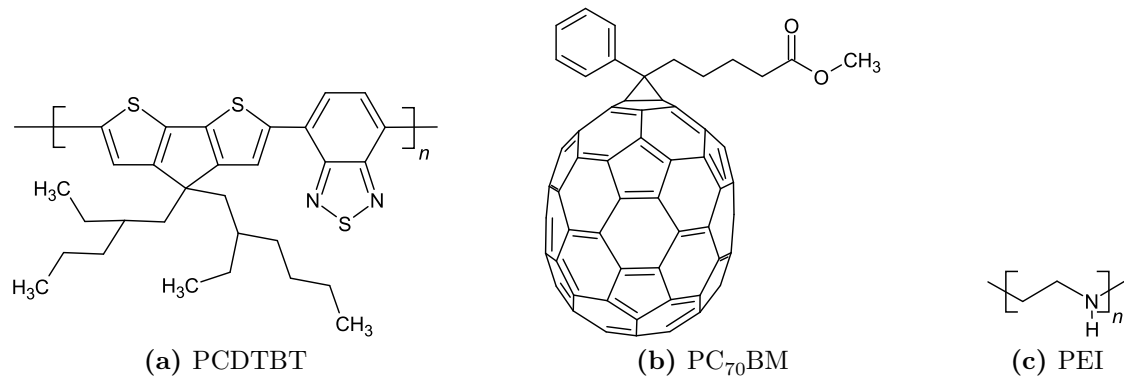


Abb. 3.2: Strukturformeln der eingesetzten organischen Materialien (in Verbindung mit Abb. 2.4).

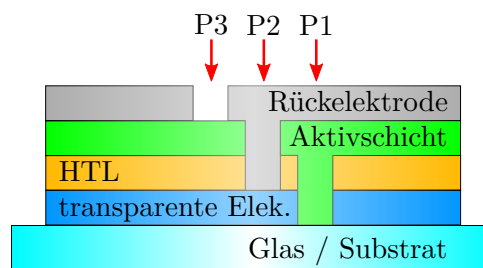


Abb. 3.3: Strukturierungsschema im Querschnitt, zur monolithischen Verschaltung von mehreren Zellen.

nachlässigt werden.

Ein weiterer Probentyp, der in dieser Arbeit untersucht wurde, sind neben den einzelnen Solarzellen entsprechende Solar-Module, die aus einer monolithischen Verschaltung mehrerer Solarzellen hintereinander bestehen. Diese Module wurden auf den gleichen Substraten wie die Zellen im MDM-Layout (vgl. Abb. 3.1a) hergestellt. Eine Strukturierung des ITO geschah mittels Laserablation. Zur Herstellung dieser Module ist eine Strukturierung der flächig aufgetragenen Schichten nötig, um eine Verschaltung des Frontkontaktes einer Zelle mit dem Rückkontakt der nächsten Zelle zu gewährleisten. Abb. 3.3 zeigt eine schematische Seitenansicht des Schichtsystems mit eingebrachten Strukturierungslinien. Die erste Strukturierungslinie (P1) durchtrennt die untere ladungsabführende Schicht (hier die HTL) und die transparente Elektrode (ITO), um eine elektrische Trennung der beiden Zellen auf der Frontseite zu gewährleisten. Nach dem anschließenden Aufbringen der Aktivschicht wird mit der nächsten Strukturierungslinie (P2) ein Bereich frei gelegt, durch den der Frontkontakt der einen Zelle mit dem Rückkontakt der nächsten Zelle elektrisch

verbunden werden kann. Diese Kontaktierung geschieht während des Aufbringens der Rückelektrode. Dabei wird der durch P2 freigelegte Bereich mit Metall aufgefüllt. Abschließend ist eine Trennung der Rückkontakte der beiden benachbarten Zellen durch die Strukturierungslinie P3 nötig, um die Reihenschaltung der Zellen zu einem Modul abzuschließen. Es ist zu beachten, dass die Skizze in Abb. 3.3 nicht maßstabsgetreu ist und die Dicken der einzelnen Schichten wesentlich kleiner als die laterale Ausdehnung der Strukturierungslinien sind. Querleitung durch das Aktivmaterial innerhalb der P1 Strukturierung tritt daher aufgrund des großen Widerstandes nicht auf. In einer derartigen Modulanordnung addieren sich die Spannungen der hintereinander liegenden Zellen zu einer höheren externen Spannung auf.

3.2 Messaufbauten

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Messaufbauten hard- und softwaretechnisch überarbeitet, verbessert oder komplett neu aufgebaut. In den folgenden Abschnitten werden die in dieser Arbeit verwendeten Messaufbauten beschrieben und an gegebener Stelle die durchgeführte Entwicklungsarbeit aufgezeigt.

3.2.1 Bildgebende Elektrolumineszenz

Die bildgebende Elektrolumineszenz (electroluminescence imaging, ELI) misst die lateral aufgelöste strahlende Rekombination der Probe. Ein schematischer Aufbau ist in Abb. 3.4 zu sehen. Der Aufbau besteht aus einer Quellen- und Mess-Einheit (source measure unit, SMU), die die Probe an einem festen Spannungs-Strom-Punkt hält, einer empfindlichen Kamera, die das Lumineszenzbild aufnimmt, und einem Rechner als Steuer- und Datenverwaltungseinheit. Für dieses Messverfahren sind voll prozessierte Solarzellen nötig, um eine elektrische Kontaktierung zu gewährleisten. Die Solarzelle wird als LED betrieben. Dabei werden Ladungsträger über die Elektroden in die Aktivschicht eingebracht, die dort strahlend rekombinieren können. Die dabei entstehenden Photonen werden über eine Optik von einer Kamera detektiert. Aufgrund der sehr geringen Lichtausbeute der Solarzelle sind hochempfindliche CCD-Detektoren nötig. Durch elektronisches Auslesen des 2D-Arrays ergibt sich ein Ereignis-Signal, das proportional zur Anzahl der detektierten Photonen ist. Der meist Si-basierte Chip ist empfindlich für Licht der Wellenlängen zwischen ca. 300–1100 nm. Abb. 3.5 zeigt beispielhaft eine Messung einer teilweise degradierten

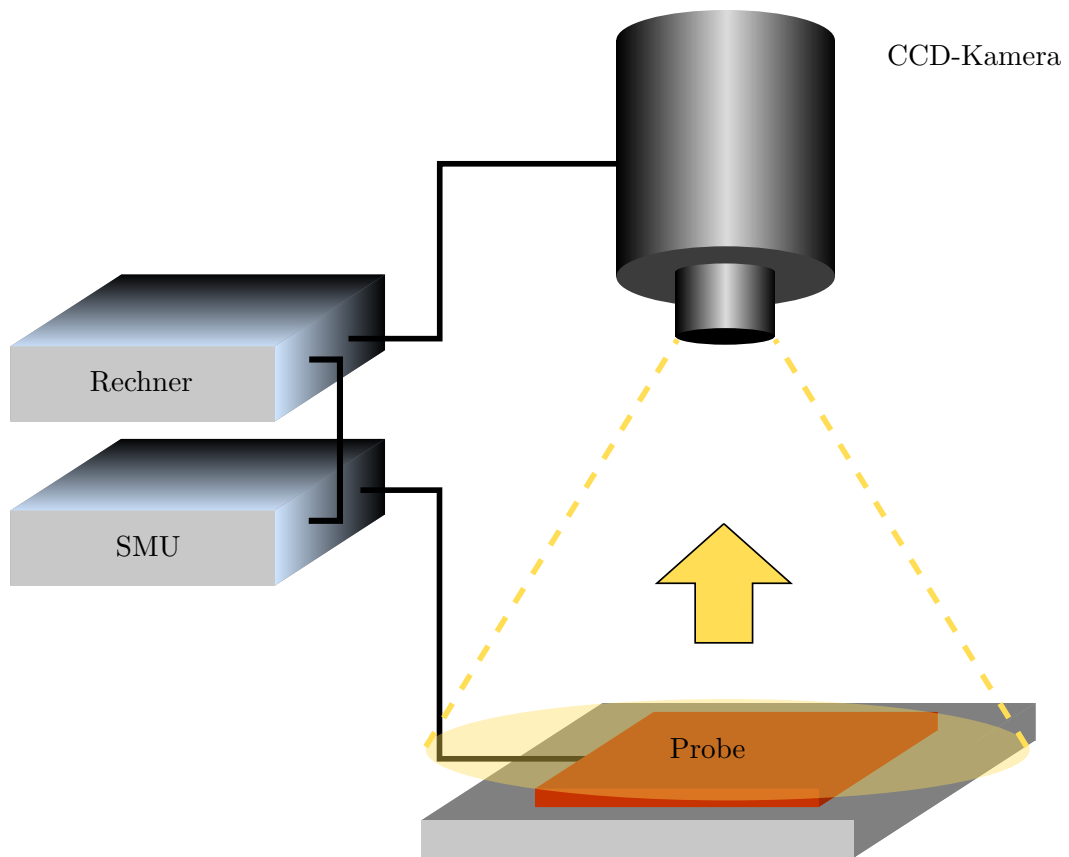


Abb. 3.4: Schematischer Aufbau des ELI Messplatzes. Die Quellen- und Mess-Einheit (source measure unit, SMU) legt eine Spannung an die Probe an. Die dadurch auftretende Lumineszenz der Probe wird von der Kamera aufgenommen.

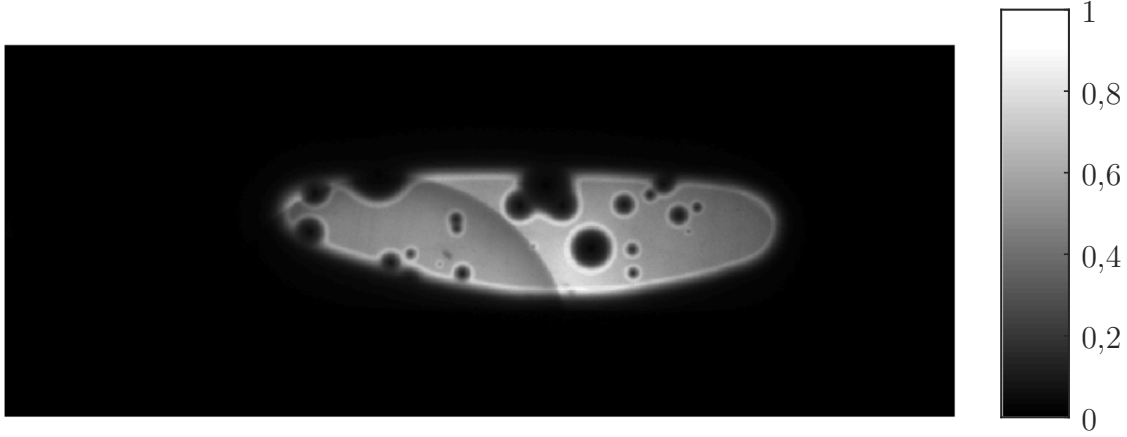


Abb. 3.5: Repräsentatives Beispiel einer ELI Messung einer teilweise degradierten organischen Solarzelle. Zur qualitativen Darstellung ist der Kontrast optimiert und der Signalpegel auf das Maximum normiert.

Probe im Fingerlayout. Das Signal ist dabei auf den höchsten Wert normiert. In weißen Bereichen zeigt sich die höchste Lumineszenz und in den schwarzen Bereichen kann keine Lumineszenz detektiert werden.

Die Lumineszenz eines Halbleiters kann durch das von Peter Würfel generalisierte Strahlungsgesetz von Max Planck beschrieben werden [33]. Dazu wird die Lumineszenzstrahlung bei einem strahlenden Übergang in einem direkten Halbleiter betrachtet. Die spontane Emission von Photonen kann mit folgender Gleichung beschrieben werden [33, 34]:

$$r_{se}(\hbar\omega) = B(\hbar\omega)n_en_h. \quad (3.1)$$

Dabei ist r_{se} die spektrale spontane Emissionsrate, n_e die Elektronendichte im Leitungsband, n_h die Löcherdichte im Valenzband und B ein frequenzabhängiger Vorfaktor. Dieser Vorfaktor lässt sich im Falle eines schwarzen Körpers im thermischen und chemischen Gleichgewicht mit der Schwarzkörperstrahlung in Verbindung bringen [33, 35, 36]:

$$r_{se}^0(\hbar\omega) = B(\hbar\omega)n_i^2 = \epsilon(\hbar\omega)\frac{(\hbar\omega)^2}{4\pi^2\hbar^3c^2}\frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right) - 1}. \quad (3.2)$$

Dabei ist r_{se}^0 die Emissionsrate des schwarzen Körpers, B der Vorfaktor aus Gl. 3.1, n_i die intrinsische Ladungsträgerkonzentration des Halbleiters, ϵ der Absorptions-

koeffizient (bei einem schwarzen Körper $\epsilon \equiv 1$), \hbar die Diracsche Konstante³, ω die Kreisfrequenz des Photons, c die Vakuumlichtgeschwindigkeit, k_B die Boltzmann Konstante und T die Temperatur. Im Falle eines stationären Strahlungszustandes gilt das Massenwirkungsprinzip nicht, Elektronen und Löcher müssen über zwei unterschiedliche Fermienergien (Quasi-Fermi-Niveaus) beschrieben werden. Der Unterschied von der Fermienergie der Elektronen $\epsilon_{F,e}$ und der Fermienergie der Löcher $\epsilon_{F,h}$ lässt sich mit dem chemischen Potential der emittierten Photonen μ_γ identifizieren:

$$\mu_\gamma = \epsilon_{F,e} - \epsilon_{F,h}. \quad (3.3)$$

Damit kann die Lumineszenz eines Körpers durch eine Schwarzkörperstrahlung mit einem chemischen Potential der Photonen $\mu_\gamma \neq 0$ beschrieben werden [37]:

$$r_{se}(\hbar\omega) = \epsilon(\hbar\omega) \frac{(\hbar\omega)^2}{4\pi^2\hbar^3c^2} \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega - \mu_\gamma}{k_B T}\right) - 1}. \quad (3.4)$$

Dabei gelten die Bezeichnungen wie in Gl. 3.2. Liegen die Fermienergien einige $k_B T$ von den Bandkanten entfernt, kann eine Näherung für die Ladungsträgerdichten verwendet werden und es folgt:

$$n_e \cdot n_h = n_i^2 \exp\left(\frac{\epsilon_{F,e} - \epsilon_{F,h}}{k_B T}\right). \quad (3.5)$$

Damit ergibt sich zusammen mit Gl. 3.1, Gl. 3.2 und Gl. 3.5 die vereinfachte Form [5]:

$$r_{se}(\hbar\omega) = \underbrace{r_{se}^0(\hbar\omega)}_{\text{Temperaturstrahlung}} \cdot \exp\left(\frac{\epsilon_{F,e} - \epsilon_{F,h}}{k_B T}\right). \quad (3.6)$$

Die Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus geschieht nun durch das Anlegen der externen Spannung, die, vermindert durch Serienverluste, die Injektion von Elektronen in das Leitungsband und Löchern in das Valenzband des Halbleiters bedingt.

Der in dieser Arbeit verwendete Aufbau ist mit einer SMU der Marke Keithley Model K2400 ausgestattet, diese kommt als Stromquelle zur elektrischen Anregung der Probe zum Einsatz. Die verwendete Kamera, das Model iKon-M DU 934 N-BR-DD-9HI der Firma Andor, zeichnet sich durch eine besonders hohe Quanteneffizienz

³Planksches Wirkungsquantum geteilt durch 2π

bei gleichzeitigem geringen Ausleserauschen aus. Die Quanteneffizienz erreicht bis 95% [38] bei ca. 800 nm und das Ausleserauschen kann bis auf 2,5 e bei -100°C gesenkt werden⁴. In der praktischen Anwendung wurde die Kamera bei einer Kühlungstemperatur von -50°C betrieben. Auf diesem Niveau ist keine Wasserkühlung des Piezoelements erforderlich, was den Betrieb der Anlage vereinfacht. Das Rauschen und insbesondere der Dunkelstrom konnten aber dennoch ausreichend unterdrückt werden. Der in der Kamera verbaute Si-CCD-Chip weist eine Auflösung von 1024×1024 Pixel mit einer Pixelgröße von $13 \times 13 \mu\text{m}^2$ auf. Zur Unterdrückung von Hintergrundlicht dient eine komplette Einhausung mit einem im sichtbaren Bereich opaken Kunststoffgehäuse. Die gesamte Anlage bietet dadurch die Möglichkeit Probengrößen von 2–200 mm zu untersuchen. Ein softwaregesteuerter x-y-Tisch ermöglicht die automatische Positionierung der Proben. Damit kann beispielsweise eine Serie von Detailaufnahmen gemacht werden oder mehrere Proben vollautomatisch vermessen werden. Dies geschieht in Verbindung mit dem erstellten Multiplexer zur automatischen Kontaktierung. Des Weiteren wurde ein softwaregesteuerter z-Tisch in das System integriert, der ein reproduzierbares Scharfstellen des Messbildes erlaubt. Die zur Steuerung des ganzen Systems entwickelte Software erlaubt es dabei, beliebig viele vollautomatische Messpunkte einzustellen. Damit kann an einer Reihe von Messorten und bei einer Reihe von unterschiedlichen Spannungen gemessen werden. Das System eignet sich auch, um wiederkehrende, zeitlich verzögerte Messungen in Endlosschleifen durchzuführen. Zur besseren Darstellung wurden bei den 2D Graphen zwischen 0 % und 2 % der Ausreißer entfernt und die Daten anschließend auf das entstandene Maximum normiert. Zur Darstellung experimenteller ELI Messungen in einem Bild kommt in dieser Arbeit die in Abb. 3.5 aufgeführte Farbskala zur Anwendung. Dabei entsprechen schwarze Bereiche keinem Signal, graue Bereiche wenig bis viel Signal und weiße Bereiche maximalem Signal. Dieses System wurde in Zusammenarbeit mit Dr. Marco Seeland im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut und automatisiert.

3.2.2 Lichtinduzierte Stromkartografierung

Das auch als LBIC (vom englischen „light beam induced current“) bezeichnete Messverfahren beruht auf der punkweisen Anregung einer Solarzelle mit gleichzeitiger Messung des externen Zellenstromes. Eine schematische Anordnung des Aufbaus

⁴Die Stärke von CCD-Rauschen wird in abweichenden Elektronen angegeben [39, 40].

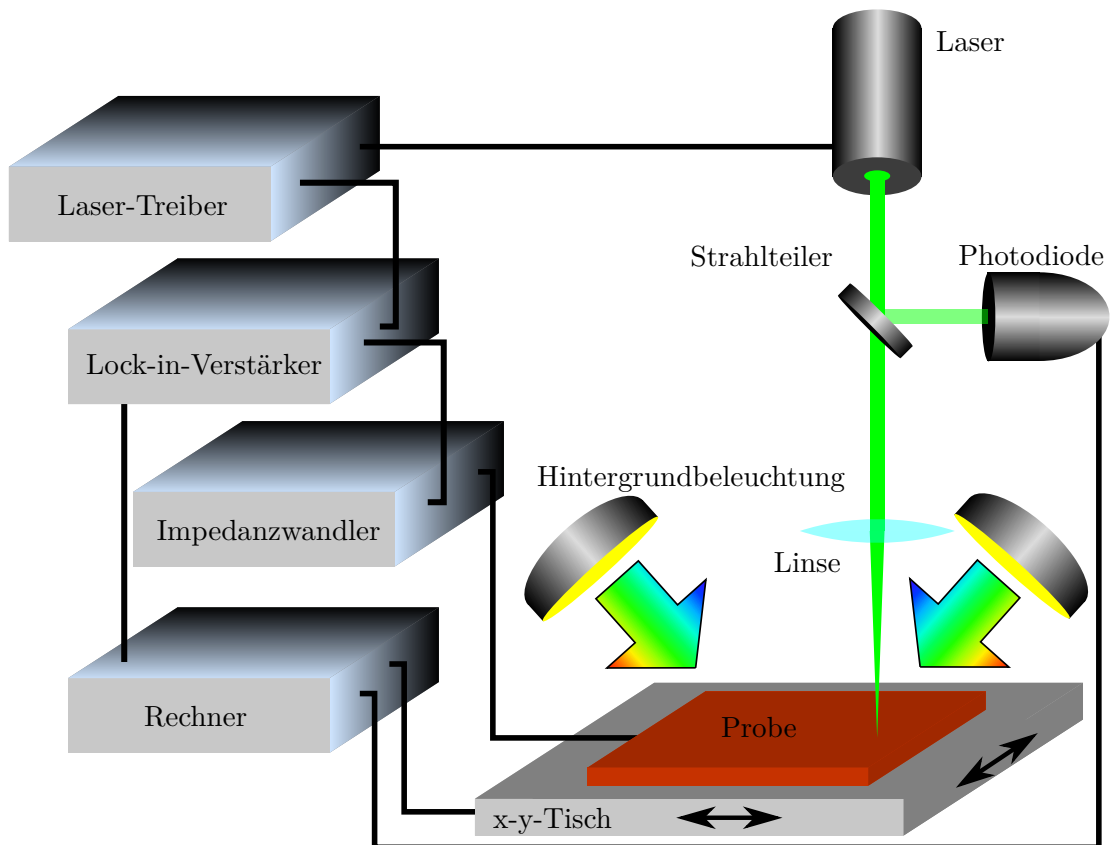


Abb. 3.6: Schematischer Aufbau des LBIC Messplatzes. Dargestellt ist das AC-Setup, bei dem mit moduliertem Licht angeregt und unter zusätzlicher Hintergrundbeleuchtung gemessen werden kann.

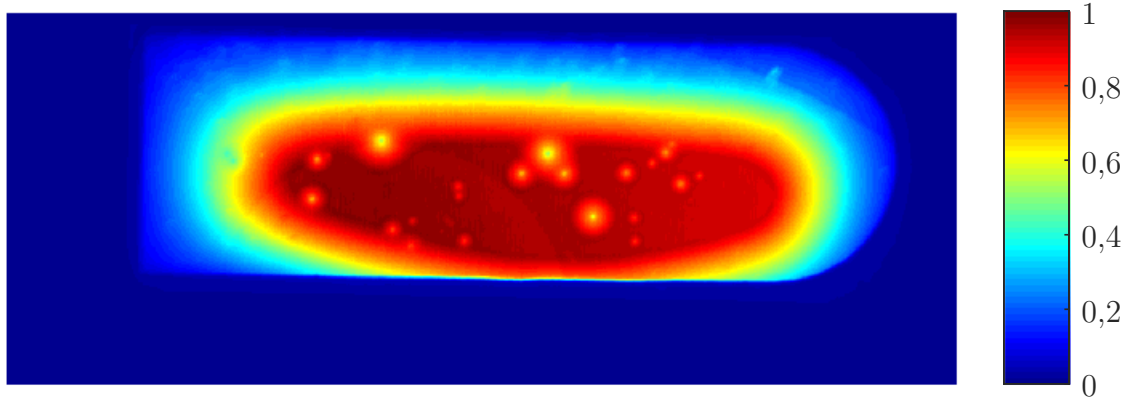


Abb. 3.7: Repräsentatives Beispiel einer LBIC Messung einer teilweise degradierten organischen Solarzelle. Zur qualitativen Darstellung ist der Kontrast optimiert und der Signalpegel auf das Maximum normiert.

ist in Abb. 3.6 zu sehen. Es lassen sich zwei Betriebsarten unterscheiden, wobei einmal das anregende Laserlicht periodisch moduliert wird (AC-Modus) oder eine kontinuierliche Laseranregung Verwendung findet (DC-Modus). Im ersten Fall wird ein Laser durch ein Referenzsignal periodisch moduliert und auf einen kleinen Bereich der zu untersuchenden Probe fokussiert. Der daraus resultierende Kurzschlussstrom wird durch einen Strom-Vorverstärker in ein Spannungssignal umgesetzt und dieses anschließend mit einem Lock-in-Verstärker gemessen. Im DC-Modus entfällt die Modulation und der Kurzschlussstrom kann direkt durch ein Strommessgerät gemessen werden.

Der AC-Modus bietet den Vorteil, dass Gleichstromanteile keinen Einfluss auf das Messsignal zeigen. Damit ist es möglich, Vorspannungen an die Zelle anzulegen und die Zelle mit Hintergrundbeleuchtung zu bestrahlen. Dies ermöglicht das Einstellen von verschiedenen Arbeitspunkten und erlaubt das Messen von Solarmodulen, da in diesem Fall Zellen, die nicht unter dem Laser und in Serie mit der aktuell zu messenden Zelle sind, durch Licht „leitend“ gemacht werden müssen.

Vorteile des DC-Modus hingegen zeigen sich bei der quantitativen Messung. Hier lässt sich die Laserintensität präziser und zeitlich stabiler einstellen, wodurch dynamische Effekte leichter zu kontrollieren sind. Auch intensitätskritische Effekte können mit dieser Methode leichter untersucht werden.

Um eine laterale Auflösung zu erzeugen, wird der Laserfleck mit typischen Durchmesser zwischen 5–100 μm über die Probe gerastert, hierzu kommt ein x-y-Tisch zum Einsatz. Damit sind Schrittweiten bis zu 1 μm möglich bei einer maximalen

Laufstrecke von ca. 20 cm in x- und y-Richtung.

Durch die Verwendung unterschiedlicher Laser können LBIC Bilder für verschiedene Anregungswellenlängen erstellt werden. Dadurch lassen sich z. B. unterschiedliche Material-Domänen in Proben identifizieren [41].

Wird die Laserintensität mit aufgezeichnet, lassen sich monochromatische Karten der externen Quanteneffizienz (EQE) erstellen. Diese zeigen, wie einzelne Bereiche der Zelle zur Energiekonvertierung beitragen. Dabei zeigt die Messgröße, welcher Anteil an eingestrahnten Photonen ein Elektron im extern fließenden elektrischen Strom bedingt. Abb. 3.7 zeigt beispielhaft eine Messung einer teilweise degradierten Probe im Fingerlayout. Dabei ist die Farbskala auf den größten gemessenen Wert normiert. Rote Bereiche zeigen einen hohen externen Strom an, wohingegen im Blauen wenig bzw. kein Stromfluss gemessen wird.

Der größte Nachteil der LBIC Messmethode gegenüber den kameragestützten Methoden liegt in der langen Messzeit aufgrund der sequenziellen Messung. Diese Messzeiten können je nach Größe der Probe und zu messender Auflösung von wenigen Minuten bis hin zu vielen Stunden betragen. Möglichkeiten die Messzeiten zu verkürzen wurden von Krebs et al. [42] vorgeschlagen und umgesetzt. Dabei kann die Abtastrate durch eine Führung des Lasers mittels eines beweglichen Spiegels deutlich erhöht werden. Bergqvist et al. [43] haben gezeigt, dass eine parallele Messung mit mehreren Lichtquellen unterschiedlicher Frequenz möglich ist.

Das beschriebene System wurde im Rahmen dieser Arbeit zusammen mit Dr. Marco Seeland aufgebaut und in Betrieb genommen [44]. Insbesondere wurde die reproduzierbare Einkopplung von vier unterschiedlichen Laserdioden, die variable Hintergrundbeleuchtung, der licht-dichte Abschluss sowie weiterverarbeitende Auswertungssoftware von mir von Grund auf entwickelt und realisiert. Darüber hinaus wurden Anpassungen an der Steuerungssoftware vorgenommen.

Die erreichten technischen Spezifikationen setzen sich wie folgt zusammen:

- maximale Scangröße in x-y-Richtung: 20 cm
- Wiederholgenauigkeit in x-y-Richtung: $<1\text{ }\mu\text{m}$
- Leuchtfleckgröße: 5–100 μm
- verfügbare Laserwellenlängen: 445 nm, 532 nm, 658 nm und 808 nm
- Laserleistung auf der Probe (typische Werte):
 - 445 nm: bis 3,4 μW

- 532 nm: bis 30 μW
- 658 nm: bis 260 μW
- 808 nm: bis 120 μW
- Hintergrundbeleuchtung bis 150 W m^{-2} mittels Weißlicht-LEDs
- Vorspannung an Probe im AC-Modus: -5 V bis 5 V
- maximaler Gleichstromanteil im AC-Modus: 5 mA

Lock-in-Verstärker

Der Lock-in-Verstärker bildet die zentrale Messeinheit bei der Charakterisierung von Solarmodulen. Zum einen ist die Anregung der Zelle aufgrund des kleinen Ausleuchtungsbereichs gering. Durch den AC-Betrieb lassen sich diese geringen Signale noch verlässlich detektieren. Zum anderen müssen die Durchgangswiderstände der Zellen der meist monolithisch aufgebauten Module verringert werden. Diese sind in Stromerzeugungsrichtung bei einem idealen Bauteil sehr groß. Durch Beleuchtung lässt sich dieser Widerstand verringern und ein Extrahieren des Messstromes an den externen Kontakten erreichen. Diese Beleuchtung erzeugt aber einen zusätzlichen externen Strom, der um viele Größenordnungen größer sein kann als der Strom durch die Laseranregung. In beiden Fällen kann durch das schmalbandige Ansprechverhalten des Lock-in-Systems Abhilfe geschaffen werden. Das Unterdrücken des spektral breiten Rauschens verbessert das Signal-Rausch-Verhältnis. Das DC-Hintergrundlicht lässt sich ebenfalls herausfiltern.

Nachfolgend wird das Verfahren in Anlehnung an [45] kurz erläutert. Für das Verfahren wird ein fixes Referenzsignal verwendet. Dabei wird die Antwort der Probe bei dieser Frequenz ausgewertet, Anteile bei anderen Frequenzen werden unterdrückt. Sei das Referenzsignal gegeben durch $A_{ref} \sin(\omega_{ref}t + \phi_{ref})$, mit der Amplitude A_{ref} , der Winkelfrequenz ω_{ref} sowie dem Phasenwinkel ϕ_{ref} . Die Antwort der Probe lässt sich als eine Vielzahl von harmonischen Funktionen darstellen, sei dabei eine belie-

bige Fourier-Komponente gegeben durch $A_{sig} \sin(\omega_{sig}t + \phi_{sig})$. Im Lock-in-System werden nun das Referenzsignal und die Antwort multipliziert.

$$\begin{aligned} A_{Lock-in} &= A_{ref} A_{sig} \sin(\omega_{ref}t + \phi_{ref}) \sin(\omega_{sig}t + \phi_{sig}) \\ &= \frac{1}{2} A_{ref} A_{sig} \cos[(\omega_{ref} - \omega_{sig})t + \phi_{sig} - \phi_{ref}] \\ &\quad - \frac{1}{2} A_{ref} A_{sig} \cos[(\omega_{ref} + \omega_{sig})t + \phi_{sig} + \phi_{ref}] \end{aligned} \quad (3.7)$$

Es ergibt sich ein Signal aus einer Überlagerung von zwei Schwingungen. Dabei hat die eine Schwingung eine Frequenz, die der Summe der Ausgangsfrequenzen entspricht, und die andere Schwingung eine Frequenz, die der Differenz entspricht. Der hochfrequente Anteil lässt sich leicht durch einen Tiefpassfilter unterdrücken. Würde das Restsignal nun über einen Zeitraum von $T_{int} = \frac{2\pi}{\omega_{ref} - \omega_{sig}}$ mit $\omega_{ref} \neq \omega_{sig}$ aufsummiert, ergäbe sich das Integral zu null.

$$A_{out} = \frac{1}{2} A_{ref} A_{sig} \underbrace{\int_{t'}^{t' + T_{int}} \cos[(\omega_{ref} - \omega_{sig})t + \phi_{sig} - \phi_{ref}] dt}_{=0} = 0 \quad (3.8)$$

Damit ist es möglich, dass alle Antwortsignale der Probe, die nicht mit der Referenzfrequenz übereinstimmen, durch eine ausreichend lange Integrationszeit aus dem Signal heraus gefiltert werden. In der Praxis erfolgt die Trennung aber durch eine Frequenzfilterung im niederfrequenten Bereich.

Im Allgemeinen wird eine Antwort der Probe mit derselben Frequenz wie das Referenzsignal, aber möglicherweise unterschiedlicher Amplitude und Phase erwartet. Der frequenzgleiche Anteil der Antwort tritt dann als DC-Signal auf und Abweichungen als oszillierende Anteile. Hier wird nun im niederfrequenten Bereich mit einem Tiefpassfilter eine Trennung des Messsignales vom Rest vorgenommen. Diese Filterung im niederfrequenten Bereich hat die hohe Güte der Bandpassfilterung des Systems im Frequenzbereich des Referenzsignales zur Folge.

Die Stärke des DC-Signales hängt nach Gleichung 3.7 entscheidend von der Phasendifferenz $\Delta\phi = \phi_{sig} - \phi_{ref}$ ab. Für $\Delta\phi = n \cdot \pi$ mit $n = \mathbb{Z}$ ergibt sich die volle Amplitude. Besteht aber eine Phasendifferenz von $\Delta\phi = \pm \frac{\pi}{2} + 2\pi n$ ergibt sich kein Signal. Durch das Verwenden eines separaten zweiten Multiplizierers kann dieser „blinde Bereich“ aufgehoben werden. Dabei unterscheiden sich die beiden Referenzsignale nur durch ihren Phasenwinkel $\phi_{ref,i}$, wobei einmal 0° und einmal 90° verwendet wird. Entsprechend werden die zugehörigen Ausgangssignale als 0° -, In-Phase-,

X- Signal und 90°, Out-of-Phase-, Y- Signal bezeichnet. Die Gesamtamplitude A und die Phasendifferenz $\Delta\phi$ zwischen Anregung und Signal lassen sich als Koordinatentransformation aus diesen beiden Signalen berechnen:

$$A = \sqrt{X^2 + Y^2}$$

$$\Delta\phi = \tan\left(\frac{Y}{X}\right).$$

Ein derartiges Lock-in-Gerät wird als Dual Phase Lock-in-Verstärker⁵ bezeichnet. Der im LBIC Aufbau eingesetzte Lock-in-Verstärker ist das Modell SR810 von der Firma Stanford Research Systems, ein digitaler Lock-in mit einer internen Taktung von 256 kHz. Damit ist den Herstellerangaben nach eine Verwendung bis min. 102 kHz möglich.

Laser-Anregung

Im Aufbau sind standardmäßig vier unterschiedliche Laser zur optischen Anregung verbaut. Wahlweise wird einer der Laser über einen Lasertreiber Modell LDC202B der Firma Thorlabs betrieben. Dabei wird der Strom geregelt, der durch den Laser fließt. Über einen analogen Steuereingang des Treibers lässt sich der Ausgangsstrom zusätzlich modulieren. Die Modulation erfolgt im AC-Modus durch das Referenzsignal des Lock-in-Verstärkers und der resultierende Treiberstrom ergibt sich aus [46]:

$$I_{Laser} = I_{set} + I_{max} \cdot \frac{U_{mod}}{10V} \quad (3.9)$$

Dabei ist I_{set} ein fest einstellbarer DC-Anteil, I_{max} der Maximalstrom des Treibers (200 mA) und U_{mod} die modulierte Signalspannung (typischerweise ± 3 V sinusförmig). Die Intensität des Lasers ist stark nichtlinear und ist für eine sinusförmige Modulation des Treiberstroms zwischen 15 mA und 180 mA in Abb. 3.8 graphisch dargestellt. Das Licht wird über einen drehbaren Spiegel durch einen Strahlteiler in einen Lichtleiter eingekoppelt. Dabei wird ein Teilstrahl (8%) auf eine Photodiode geleitet und dessen gemittelte zeitliche Intensität als Referenz aufgezeichnet. Der Lichtleiter führt das Licht in den Probenraum, in dem es durch eine zweistufige Optik auf die Probe fokussiert wird. Zunächst wird das Licht auf wahlweise eine Lochblende mit 50 μ m oder 100 μ m Durchmesser fokussiert. Dieses wird anschließend

⁵Im Gegensatz zum Single Phase Lock-in-Verstärker mit nur einem Multiplizierer.

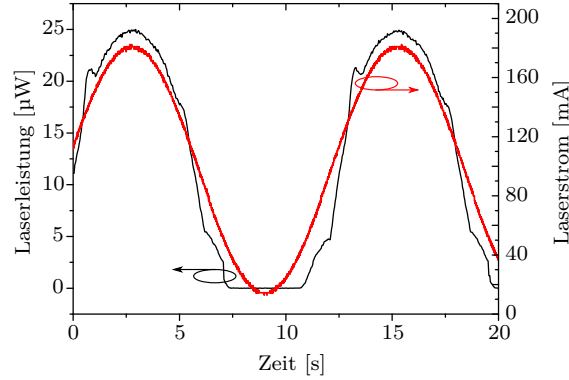


Abb. 3.8: Laserintensität (schwarz) in Abhängigkeit einer sinusförmigen Laserstrom-Anregung (rot) mit $T = 12,5$ s und Werten zwischen 15 mA und 180 mA.

durch ein Mikroskopobjektiv mit 10:1 auf die Probe abgebildet. Damit lassen sich Messpunktdurchmesser bis zu $5\text{ }\mu\text{m}$ herstellen. Experimentell konnten Durchmesser bis $30\text{ }\mu\text{m}$ bei 532 nm nachgemessen werden, hochauflösende Messungen weisen aber auch die Realisierung kleinerer Durchmesser auf.

Zur besseren Darstellung wurden bei den 2D-Graphen zwischen 0 % und 2 % der extremen Ausreißerwerte entfernt und die Daten anschließend auf das entstandene Maximum normiert. Zur Darstellung experimenteller LBIC Messungen in einem Bild kommt in dieser Arbeit die in Abb. 3.7 aufgeführte Farbskala zur Anwendung. Dabei entsprechen dunkelblaue Bereiche keinem Signal, hellblaue, grüne, gelbe und hellrote Bereiche wenig bis viel Signal und dunkelrote Bereiche maximalem Signal.

3.2.3 Lock-in Wärmebilder

Aus der Untersuchung elektronischer Bauteile ist als weitere lateral aufgelöste Messmethode die thermographische Bildgebung bekannt [47–49]. Dabei macht man sich die Auswirkung der joulschen Wärme eines Stromflusses in einem ohmschen Leiter zu nutze. Die dissipierte elektrische Leistungsdichte p ist proportional zur Stromdichte J und der auftretenden Spannung U :

$$p = J \cdot U = R \cdot J^2 = \frac{U^2}{R}. \quad (3.10)$$

Hier ist R der ohmsche Wirkwiderstand der Probe. Es ergeben sich besonders in Bereichen, an denen eine große Potentialänderung (starkes elektrisches Feld) mit gleichzeitigem Stromfluss auftritt, hohe Leistungsdichten. Das sind in der Photovoltaik z.B. hochohmige Flächenkontakte wie die transparente Elektrode. Weiterhin er-

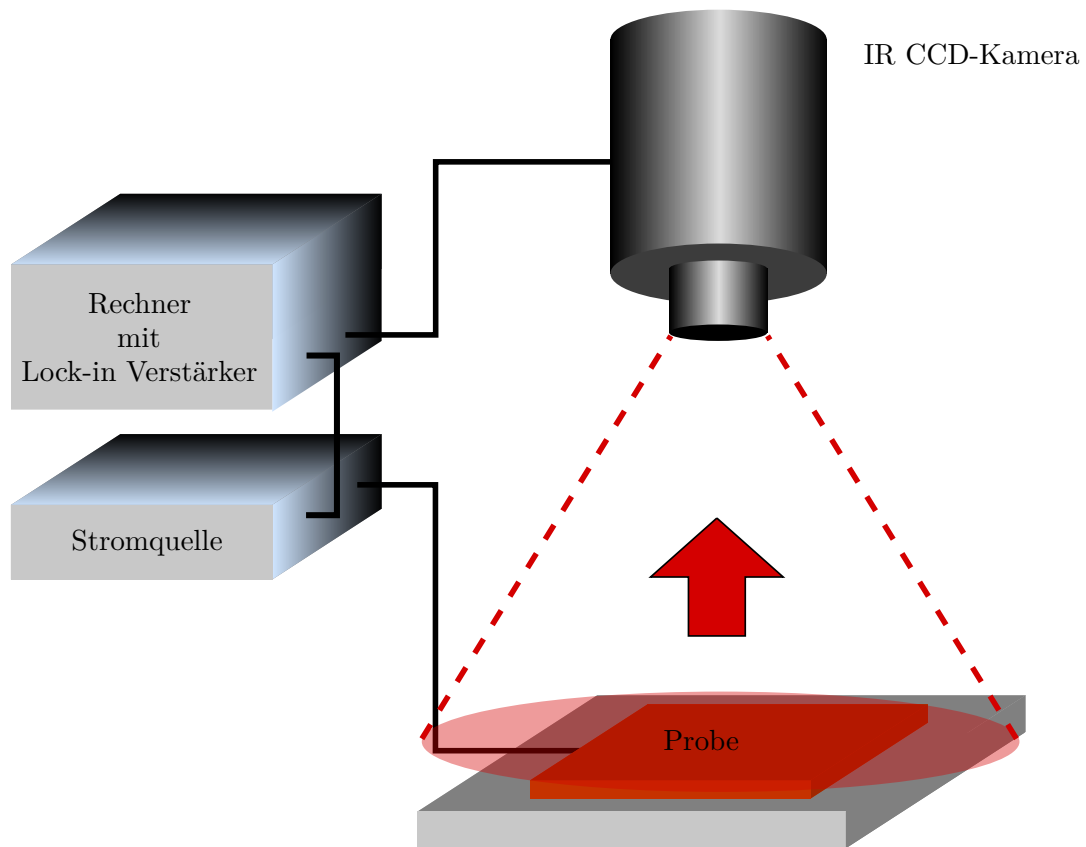


Abb. 3.9: Schematischer Aufbau des DLIT Messplatzes. An die Probe wird dabei periodisch eine Spannung angelegt. Dabei entsteht lokal in der Probe joulesche Wärme, die Wärmestrahlung verursacht. Diese Strahlung wird von einer Infrarotkamera aufgenommen.

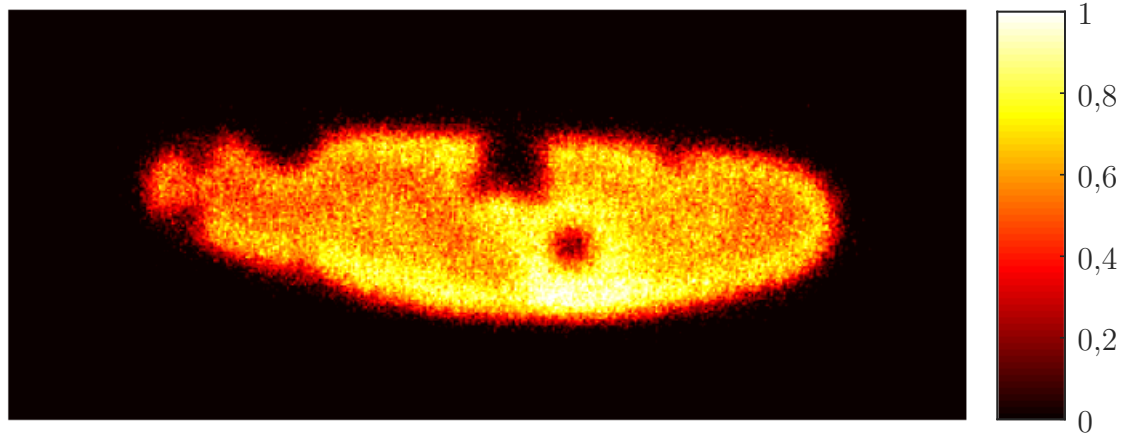


Abb. 3.10: Repräsentatives Beispiel einer DLIT Messung einer teilweise degradierten organischen Solarzelle. Zur qualitativen Darstellung ist der Kontrast optimiert und der Signalpegel auf das Maximum normiert.

geben sich hohe Leistungsdichten in Bereichen mit hohen Stromdichten, wie sie z.B. bei Kurzschlüssen auftreten. Auch bei Strukturierungen von monolithischen photovoltaischen Modulen treten bei der Verbindung benachbarter Zellen hohe Stromdichten auf, die bei entsprechend großen Widerständen in Thermobildern gesehen werden können.

In Folge der eingebrachten jouleschen Wärme ergibt sich eine Temperaturerhöhung gegenüber dem umliegenden Bauteil. Diese erhöhte Temperatur erzeugt eine Temperaturstrahlung, die durch das Stefan-Boltzmann-Gesetz beschrieben werden kann:

$$P = \sigma AT^4. \quad (3.11)$$

Dabei ist P die abgestrahlte Wärmeleistung in Form von elektromagnetischer Strahlung, σ die Stefan-Boltzmann-Konstante, A die strahlende Fläche und T die Temperatur des Strahlers. Die zusätzliche Strahlung kann nun mit geeigneten Infrarotkameras gemessen werden. Die Verschiebung des Strahlungsspektrums aufgrund der Temperaturerhöhung kann bei derart kleinen Temperaturdifferenzen vernachlässigt werden. Eine deutliche Verschiebung des Spektrums bei zeitlich gleichbleibender spektraler Empfindlichkeit des Sensors würde eine Abweichung des detektierten Signals von Gl. 3.11 ergeben. Die Temperaturauflösung solcher IR-Kameras beträgt ca. 20 mK, damit lassen sich schwache Kurzschlüsse und flächige Signale in diesen Bauteilen nur bei sehr hohen Strömen messen. Insbesondere organische Elektronik als Dünnschicht-Technologie ist aber auf relativ niedrige Ströme begrenzt. Des Wei-

teren tritt eine starke laterale Wärmeleitung während der Messung auf, diese führt zum „Verschmieren“ des Signals. Dadurch wird die laterale Auflösung stark eingeschränkt.

Diesen beiden Problemen – der thermischen und örtlichen Auflösung – kann durch das Anwenden des Lock-in-Verfahrens entgegengewirkt werden. Das Prinzip ist das selbe, das im Abschnitt 3.2.2 erklärt wurde. Für eine Darstellung des Messbildes während der Messung, müssen nun die Lock-in-Berechnungen in Echtzeit für jedes einzelne Pixel der Kamera ausgeführt werden. Daher kommt in diesem Fall nur eine Softwarelösung in Betracht. Ein Rechner erhält die von der IR-Kamera aufgenommenen Bilder und errechnet das 0° - und -90° -Phasenbild. Damit lässt sich eine thermische Auflösung von ca. $100\ \mu\text{K}$ erreichen. Die laterale Auflösung lässt sich ebenfalls stark verbessern, da diese von der verwendeten Lock-in-Frequenz und dem Material der zu untersuchenden Probe abhängt. Die Wärmeleitfähigkeit und der Emissionsgrad sind hier für die laterale bzw. thermische Auflösung wichtige Größen. Der für das Verfahren benötigte elektrische Strom in der Probe kann durch Anregung mit Licht im Absorptionsbereich der Solarzelle erzeugt werden. In diesem Fall wird das Messverfahren mit lichtinduzierte Lock-in Wärmebilder (illuminated lock-in thermography, ILIT) bezeichnet. Wird der elektrische Strom durch externe Kontakte mittels einer Stromquelle in das Bauteil injiziert, wird das Messverfahren mit strominduzierte Lock-in Wärmebilder (dark lock-in thermography, DLIT) bezeichnet. Ein Schema eines DLIT Messaufbaus ist in Abb. 3.9 zu sehen. Abb. 3.10 zeigt eine beispielhafte DLIT Messung, normiert auf den größten Messwert. Gelbe und weiße Bereiche emittieren besonders viel zusätzliche Wärmestrahlung. Die schwarzen Bereiche hingegen emittieren keine zusätzliche Wärmestrahlung.

Das zur Anwendung gekommene System ist ein System der Firma InfraTec, das mit einem InSb-FPA-Detektor⁶ ausgestattet ist. Damit lässt sich der Spektralbereich von 3 bis $5\ \mu\text{m}$ erfassen. Das 640×512 Pixel große Array hat den Herstellerangaben zu Folge eine typische thermische Auflösung von 20 mK bei einer Bildfrequenz von 80 Hz. Der zu messende Bildausschnitt lässt sich von ca. 5 bis 200 mm stufenlos einstellen. Damit ergibt sich eine nominelle Ortsauflösung von ca. $50\ \mu\text{m}$. Die in dieser Arbeit dargestellten Aufnahmen wurden, wenn nicht anders angegeben, bei einer Spannung von 2 V im Fall einer Vorwärtsmessung oder bei einer Spannung von $-2\ \text{V}$ im Falle einer Rückwärtsmessung pro Zelle durchgeführt. Das stellt im Allgemeinen einen Betrieb oberhalb der Diodenschwellspannung bzw. der offenen

⁶Fokusebenen-Anordnung (Focal Plane Array, FPA)

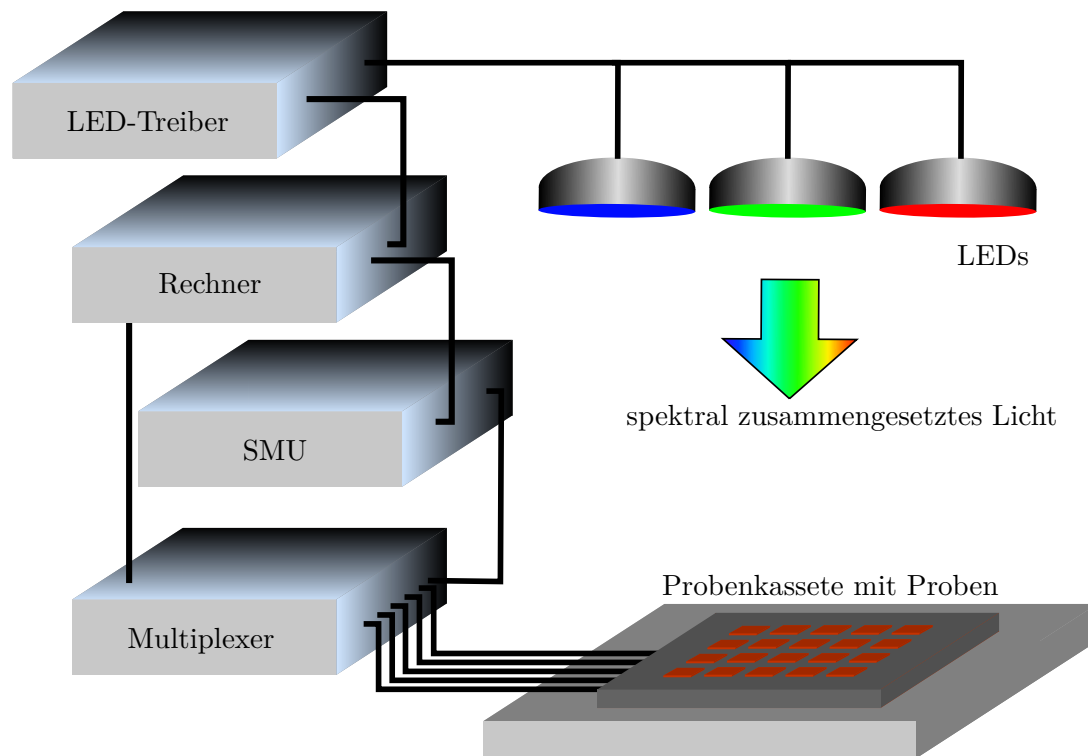


Abb. 3.11: Schematischer Aufbau der automatisierten Proben-Charakterisierung. Mit den LEDs lassen sich die Proben mit unterschiedlichen Lichtspektren bestrahlen. Während dieser Bestrahlung können die Proben durch den Multiplexer mit der Quellen- und Mess-Einheit verbunden und elektrisch charakterisiert werden.

Klemmspannung dar, wodurch der injizierte Strom einen ausreichenden Kontrast im Signal liefert. Zur besseren Darstellung wurden bei den 2D-Graphen zwischen 0 % und 2 % der extremen Ausreißerwerte entfernt und die Daten anschließend auf das entstandene Maximum normiert. Zur Darstellung experimenteller DLIT Messungen in einem Bild kommt in dieser Arbeit die in Abb. 3.10 aufgeführte Farbskala zur Anwendung. Dabei entsprechen schwarze Bereiche keinem Signal, rote und gelbe Bereiche wenig bis viel Signal und weiße Bereiche maximalem Signal.

3.2.4 Automatisierte Proben-Charakterisierung

Um statistisch aussagekräftige Daten zu erhalten, ist es nötig eine größere Anzahl an Proben zu untersuchen. Die Variation von Parametern erhöht die Probenanzahl weiter. Messungen zur Probencharakterisierung während z.B. Degradationsuntersuchungen müssen in regelmäßigen Zeitabständen wiederholt werden, damit

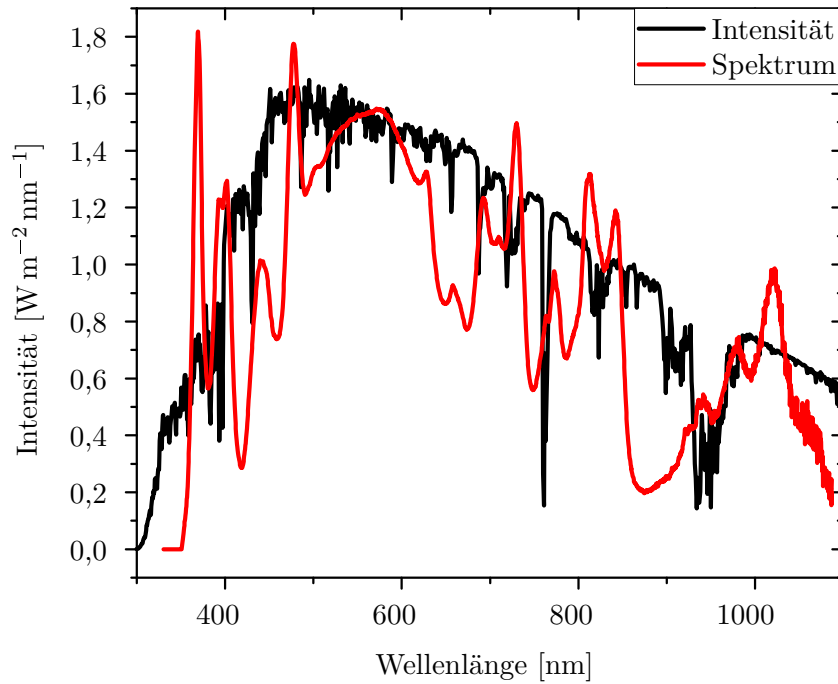


Abb. 3.12: Vergleich des durch den LED-Aufbau erreichten Spektrums (rot) mit dem AM1.5g Spektrum (schwarz) im Bereich von 300 nm bis 1100 nm. Es zeigt sich eine zu geringe Intensität im UV-Bereich.

zeitabhängige Aussagen möglich sind. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Anlage geplant, entwickelt, aufgebaut und programmiert, die es ermöglicht, bis zu 120 Solarzellen vollautomatisch optoelektrisch zu charakterisieren. Abb. 3.11 zeigt den schematischen Aufbau der Anlage, die aus drei Teilen besteht. Der optische Teil setzt sich aus dem LED-Treiber und den LEDs zusammen und dient zur Anregung mit Licht. Der elektrische Teil besteht aus der SMU zum Anlegen und Messen von Strom und Spannung und dem Multiplexer mit angeschlossener Probenkassette, der zur elektrischen Kontaktierung der Proben dient. Den letzten Teil stellt ein Rechner dar, als Steuereinheit und zur Datenverwaltung. Die Anlage erhält damit die Möglichkeit u. a. Strom-Spannungs-Kennlinien ohne und mit Beleuchtung bei AM 1.5 aufzunehmen sowie die EQE für eine Vielzahl von Anregungsspektren zu bestimmen. Das System besteht aus einem LED-Simulator der Firma FutureLED, der mit 26 spektral unterschiedlichen LEDs von 340 nm bis 1100 nm bestückt ist. Das System bietet die Möglichkeit, eine Fläche von $30 \times 30 \text{ cm}^2$ homogen auszuleuchten, wobei jede „LED-Farbe“ individuell angesteuert und mit einem von 1023 Intensitätswerten belegt werden kann. Das bietet die Möglichkeit, sowohl das Sonnenspektrum AM 1.5 sehr gut zu reproduzieren (vgl. Abb. 3.12), als auch näherungsweise monochroma-

tisch anzuregen. Die Probenaufnahme erfolgt in einer Probenhalterkassette, die 30 Substrate je vier Zellen aufnehmen kann. Zur elektrischen Charakterisierung wird eine SMU der Marke Keithley Modell K2460 verwendet. Damit kann ein Leistungsbereich bis 100 W bei maximal 7 A [50] abgedeckt werden. Diese SMU kann über einen speziell dafür konstruierten 2×240 Multiplexer auf die zu messende Probe geschaltet werden. Dieser Multiplexer zeichnet sich durch einen geringen und über die Kanäle hinweg weitgehend konstanten Innenwiderstand (ca. 1Ω) aus. Dafür wurden 300 Relais verbaut, die es ermöglichen, bei jedem der 30 Probenpositionen individuell aus zwei Probenlayouts (Finger- oder Effizienz-Layout vgl. Abb. 3.1) auszuwählen. Die dazugehörige Steuersoftware ermöglicht frei wählbare Messroutinen, die von einer einfachen IV-Messung eines $30 \times 30 \text{ cm}^2$ Modules bis hin zu zeitgesteuerten Endlosroutinen von wiederkehrenden EQE sowie hell und dunkel IV-Messungen an 120 Zellen reichen. Ein wichtiges Merkmal besteht in der Übersichtlichkeit und Bedienbarkeit der Software bei kurzen Einarbeitungsphasen, die nicht auf Kosten der Flexibilität geht. Dazu wurde ein *Interpreter* entwickelt, der die vom Benutzer gewünschten Arbeitsschritte umsetzt. Diese Arbeitsschritte werden als Skript, das aus kurzen einzeiligen Anweisungen besteht übergeben. Dabei kann aus einer Reihe von Standardskripten gewählt werden, um Routineaufgaben effizient zu bearbeiten. Diese Skripte können für leichte Variationen des Messablaufes einfach angepasst werden. Es ist jedoch genauso möglich eine vollständig neue Arbeitsroutine als selbständiges Skript zu erstellen. Als Programmiersprache zur Automatisierung des Systems kam LabView zum Einsatz.

3.3 Simulationskonzepte

Zur theoretischen Beschreibung der durch die bildgebenden Messmethoden erhaltenen lateralen Messdaten wurden elektrische Netzwerksimulationen eingesetzt. Dabei wurden aufbauend auf dem von M. Seeland [44] erstellten Ansatz zur Beschreibung des ELI-Signales die Simulationen so erweitert, dass zusätzlich auch LBIC und DLIT Signale simuliert werden können. In den folgenden Abschnitten wird das sogenannte Mikro-Dioden-Modell (MDM) zunächst erläutert und anschließend darauf eingegangen, wie die Signale der einzelnen Messmethoden daraus abgeleitet werden können. Die Bilder aus lateral aufgelösten Messverfahren setzen sich aus diskreten Pixeln zusammen, die entweder durch die Kamera und deren zugehöriger Optik oder durch

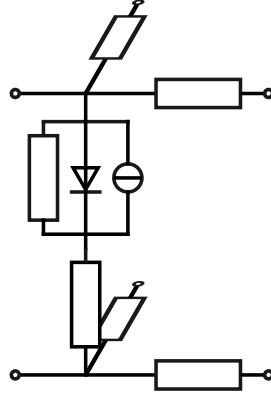


Abb. 3.13: Grundelement des Mikro-Dioden-Modells, bestehend aus dem 1-Dioden-Ersatzschaltbild (vertikal) zwischen dem oberen und unteren Widerstandsnetzwerk, das die Verbindung zu benachbarten Grundelementen herstellt. Die Widerstandsnetzwerke repräsentieren dabei den Front und Rückkontakt der Zelle. Das 1-Dioden-Ersatzschaltbild repräsentiert die Aktivschicht und weitere Zwischenschichten.

das Abtastintervall bestimmt sind. Das Signal eines einzelnen Pixels wird nun durch ein elektrisches Ersatzschaltbild simuliert, wobei sich das Messsignal mit einer elektrischen Größe in Verbindung bringen lässt. Dieser Ersatzschaltkreis setzt sich nach Abb. 3.13 aus vier Bauteilen zusammen: Dabei sind ein Widerstand, eine Diode und eine Stromquelle parallel geschaltet und diese Baugruppe wiederum in Serie mit einem weiteren Widerstand. Die Diode repräsentiert in diesem Modell den lokalen p-n-Übergang der Solarzelle mit seiner nichtlinearen Strom-Spannungs-Charakteristik entsprechend der Shockley Gleichung:

$$I_d = I_0 \left[\exp \left(\frac{U_d}{n \cdot U_{th}} \right) - 1 \right]. \quad (3.12)$$

Dabei ist I_d der Diodenstrom bei der Diodenspannung U_d mit den freien Parametern Diodensättigungsstrom I_0 und Diodenidealitätsfaktor n . Die thermische Spannung $U_{th} = \frac{k_B T}{e}$ ist dabei nur von der Boltzmannkonstante, der Elementarladung und der Temperatur abhängig. Dabei gehen strahlende und nichtstrahlende Rekombinationsprozesse ein.

Parasitäre Verluste über z.B. Kurzschlüsse werden durch den Parallelwiderstand R_p in das Modell aufgenommen. Widerstandseffekte wie Kontaktwiderstände oder Widerstände in den ladungsabführenden Schichten werden im Serienwiderstand R_s zusammengefasst. Zur Vervollständigung dieses Modells simuliert die Stromquelle I_{Ph} die durch Belichtung erzeugten Ladungspaare (vgl. 1-Dioden-Modell in Kapitel 2.3).

Diese einzelnen Mikrodioden werden nun zu einem zweidimensionalen Netzwerk zusammengeschlossen. Dabei werden die jeweiligen Kontakte durch Widerstände mit den daneben liegenden Mikrodioden gekoppelt (Abb. 3.13). Diese beiden Widerstandsnetzwerke, eines an der Oberseite und eines an der Unterseite, simulieren die Querleitfähigkeit der beiden Elektroden der Solarzelle. Die Querleitfähigkeit der Aktivschicht ist meist sehr gering gegenüber der räumlichen Auflösung und wird im Rahmen dieses Modells nicht berücksichtigt.

Am Rand des Netzwerkes können die externen Kontakte an den Elektroden angefügt werden, wodurch sowohl das Anlegen einer externen Spannung an das Bauteil wie auch das Messen eines extern fließenden Stromes möglich ist.

Die Simulation bietet nun die Möglichkeit, dass für jedes Pixel die einzelnen elektrischen Parameter $R_{s,i}$, $R_{p,i}$, $I_{0,i}$, n_i , $I_{Ph,i}$ wie auch die Widerstände der Front- und Rückelektrode eingestellt werden können. Das bietet u. a. die Möglichkeit laterale Inhomogenitäten zu erstellen. Die Simulation liefert alle lokalen Ströme und Spannungen in den einzelnen Mikrodioden, den Elektroden sowie das globale Verhalten des Bauteils.

3.3.1 Anwendung des Mikrodiodenmodells für die Simulation der bildgebenden Elektrolumineszenz

Die ELI-Messung zeichnet sich dadurch aus, dass bei angelegter externer Spannung die spektral integrierte Lumineszenz betrachtet wird. Wie in Abschnitt 3.2.1 gezeigt, ist die Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus über die Gleichung 3.6 mit der Lumineszenzintensität verbunden. Diese Aufspaltung entspricht im hier verwendeten Modell der Diodenspannung U_d . Dadurch können aus den Simulationen direkte Vergleiche mit experimentellen Daten angestellt werden. Dafür wird an das Netzwerk eine externe Spannung U_{ex} angelegt und die ermittelte Diodenspannung U_d in die nachstehende Gleichung eingesetzt:

$$\Phi = C \cdot \exp\left(\frac{U_d}{U_{th}}\right), \quad (3.13)$$

mit dem ELI Messignal Φ , einer Konstanten C und der thermischen Spannung $U_{th} = \frac{k_B T}{e}$. Damit ergibt sich mit $C = 1$ ein qualitatives ELI-Signal Φ , das proportional zum experimentellen Signal ist.

3.3.2 Anwendung des Mikrodiodenmodells für die Simulation der lichtinduzierten Stromkartografierung

Bei der LBIC Messung wird die Probe lokal mit Licht angeregt und der extern fließende Strom gemessen. Unter der Annahme einer lateral homogenen Absorption und damit verbunden einer lateral konstanten Ladungsträgergeneration kann die Anregung durch den Photostrom $I_{Ph,i}$ simuliert werden. Für eine LBIC Aufnahme werden nacheinander die Photoströme jedes einzelnen Pixels auf einen endlichen Wert gesetzt und der extern fließende Strom berechnet. Anschließend werden diese Einzelsimulationen zu einem kompletten LBIC Bild zusammengesetzt. Dadurch erhöhen sich die Simulationszeiten gegenüber DLIT und ELI deutlich, was der zu erreichenden Auflösung bei praktikablen Rechenressourcen wesentlich engere Grenzen setzt als bei den beiden anderen Methoden. In dieser Arbeit wurde zur Anregung eine Photostromdichte von $J_{Ph} = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ verwendet. Zur Berechnung der in der lokalen Stromquelle in einer Mikro-Diode fließende Strom wird die Photostromdichte mit der Pixelfläche multipliziert.

3.3.3 Anwendung des Mikrodiodenmodells für die Simulation der strominduzierten Lock-in-Wärmebilder

DLIT Messungen repräsentieren qualitativ die Temperaturunterschiede auf dem gemessenen Bauteil bei extern angelegten Spannungen. Bei dieser Beschreibung werden in erster Näherung Wärmekonvektion und Wärmeleitung in laterale Richtungen vernachlässigt. Damit kann die im Bauteil dissipierte elektrische Leistung, die nicht durch die Diode als Licht abgeführt wird, nur über Wärmestrahlung abgeführt werden. Die Wärmestrahlungsleistung P kann aber über das Stefan-Boltzmann-Gesetz (Gl. 3.11) mit der Temperatur T verknüpft werden. Damit ergibt sich das DLIT Signal als Temperaturerhöhung $\Delta T = T - T_U$ aus der Temperatur T und der Anfangs- bzw. Umgebungstemperatur T_U , aus der zusätzlichen Strahlungsleistung ΔP .

$$\Delta P = \sigma A (T^4 - T_U^4) \quad (3.14)$$

$$= \sigma A (4T_U^3 \Delta T + 6T_U^2 \Delta T^2 + 4T_U \Delta T^3 + \Delta T^4) \quad (3.15)$$

mit $\Delta T \ll T_U$ folgt eine direkte Proportionalität [51–53]:

$$\Delta P \propto \Delta T \quad (3.16)$$

Als diese abzuführende Leistung wird nun die in allen Widerständen R_j eines Pixels erzeugte Wärmeleistung $P_j = R_j \cdot I_j^2$ aufsummiert. Betrachtet man nun $\sum_j P_j \propto \Delta T$ für alle Bildpunkte, erhält man das zu erwartende DLIT Bild. Vergleiche mit experimentellen Messungen ergeben gute qualitative Übereinstimmungen unter Vernachlässigung des bekannten Verschmierens bei DLIT Messungen durch laterale Wärmeleitung. Dieses Verschmieren könnte, wie von Breitenstein et. al [54] dargelegt, durch Entfaltung des zweidimensionalen Ergebnisses mit der -90° Punktspreizfunktion einer thermisch dünnen Schicht rekonstruiert werden. Dieses Verfahren wird jedoch in dieser Arbeit, welche sich bei diesem Messverfahren auf rein qualitative Vergleiche beschränkt, nicht durchgeführt.

4 Quantitative Auswertung des *dark spot* Wachstums

In diesem Kapitel wird gezeigt, inwieweit ELI ein probates Mittel zur Untersuchung von Degradationsdynamiken am Beispiel der *dark spots* ist [55]. *Dark spots* sind Bereiche, bei denen die photovoltaische Aktivität aufgrund von Oxidation oder Delamination zwischen Rückelektrode und Aktivschicht gehemmt ist. Da diese *dark spots* zunächst bei organischen Leuchtdioden entdeckt und untersucht worden sind, bei denen die Lichtemission in diesen Bereichen unterdrückt ist, was somit zu dunklen Bereichen (eng. *dark spots*) führt, wurde der Begriff in die organische Photovoltaik übernommen. Diese *dark spots* treten dabei äquivalent zu organischen Leuchtdioden in ELI Messungen auf.

Die Methode der Wahl für die laterale Untersuchung der photovoltaischen Güte von Solarzellen ist lichtinduzierte Stromkartografierung (light beam induced current, LBIC), da der Stromertrag bei bekannter Lichtintensität lokal bestimmt wird. Diese Messung ist idealerweise am MPP (vgl. 2.3) bei einer Hintergrundbeleuchtung von 1 Sonne durchzuführen. Dabei entspricht 1 Sonne dem AM 1.5 Strahlungsäquivalent (vgl. 2.2), da hier die Probe unter realen Arbeitsbedingungen gemessen werden würde. Diese Messungen im Speziellen und LBIC Messungen im Allgemeinen sind allerdings sehr zeitaufwändig und können zu einer zusätzlichen Belastung der Probe werden, was zu einer ungewollten Degradation, wie z. B. Fotobleichung, führt [24–26]. Daher wurde die schnellere Messmethode ELI herangezogen, um die Wachstumsgeschwindigkeit von *dark spots* auf organischen Solarzellen zu untersuchen. Insbesondere soll überprüft werden, inwieweit eine Modifikation des Probenaufbaus Einfluss auf diese hat. Abschließend wird auf den Unterschied der beiden Messungen (ELI, LBIC) bei *dark spots* eingegangen.

4.1 Stand der Technik

Schon im Jahr 1996 wurden von McElvain et al. [56] während der Degradation von organischen Leuchtdioden (OLED) schnell wachsende Bereiche gefunden, bei denen die Lichtemission unterdrückt war. Die als *dark spots* bezeichneten Defekte stellen meist runde dunkle Bereiche auf der flächigen Leuchtdiode dar. Untersuchungen zur Ursache dieses Phänomens zeigten, dass Wasserdampf und Sauerstoff hauptsächlich für diese extrinsische Degradation verantwortlich sind. Dabei diffundieren die beiden Substanzen durch kleine Löcher (eng. *pinholes*) in den Rückkontakten oder vom Rand dieser in die Bauteile. Schaer et al. [57] und Czerw et al. [58] konnten zeigen, dass eine Delamination der Rückelektrode durch Gasbildung stattfinden kann, dabei gingen Schaer et al. davon aus, dass sich Wasserstoff bildet. Schaer et al. [57] stellten außerdem einen Unterschied zwischen der durch Sauerstoff und der durch Wasserdampf verursachten Wachstumsrate fest: Durch reinen Sauerstoff sei eine lineare Zunahme des *dark spot* Durchmessers zu beobachten, wohingegen Wasserdampf den Durchmesser exponentiell ändere. Lim et al. [59] betrachteten die Dynamik von dunklen Bereichen an Leuchtdioden mit dem Schichtaufbau ITO/PEDOT:PSS/PPV/Ca/Ag, mit dem Emitter Poly(p-phenylen-vinyl) (PPV) bei 21 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60–70 %. Sie stellten dabei ein lineares Wachstum der Fläche der *dark spot*, nicht des Durchmessers, fest.

Mit dem aufkommenden Interesse an organischen Solarzellen (organic photovoltaic, OPV) und der Verfügbarkeit von sehr empfindlichen CCD-Kameras wurden diese dunklen Bereiche auch in OPVs festgestellt. Anfängliche Untersuchungen der OPV-Stabilität ergaben Lebensdauern von nur wenigen Stunden [60, 61]. Die niedrige Austrittsarbeit der Rückelektrode und die damit verbundene schnelle Oxidation konnte als Hauptkriterium für die schnelle Degradation ermittelt werden. Glatthaar et al. [62] verwendeten ein Metall mit einer höheren Austrittsarbeit, wodurch die Polung der Zelle vertauscht wurde. Diese sogenannten invertierten Zelle zeigen deutlich bessere Lebenszeiten [63–66]. 2004 setzten Jeramko et al. [67] bereits LBIC zur Untersuchung von OPV ein und erkannte starke laterale Unterschiede der Photostroms in den Zellen. Seeland et al. [68] verwendeten 2011 bildgebende Elektrolumineszenz an organischen Solarzellen und konnten einen Zusammenhang zwischen der Gesamtfläche, vermindert um die Summe der Flächen aller dunklen Bereiche und dem Kurzschlussstrom der Solarzelle, aufzeigen. Lloyd et al. [69] setzten 2011 LBIC zur Untersuchung der Degradation der Rückelektrode ein. Feron et al. [70] schlu-

gen 2013 LBIC als Methode der Wahl vor, um das Eindringen von Wasserdampf an den Rändern einer Zelle zu untersuchen. Feron et al. verwendeten analytische Beschreibungen, um die Dynamik von einzelnen dunklen Bereichen sowie der vom Rand ausgehenden Degradation zu modellieren. Eine quantitative Untersuchung zur Menge des eindiffundierenden Wasserdampfes, die benötigt wird, um die Elektrode zu oxidieren, wurde von Klumbies et al. [71] 2014 durchgeführt. Dazu wurde unter diversen Umweltbedingungen ein Kalziumtest verwendet, womit eine Abschätzung der Lebensdauern in Abhängigkeit der Wasserdampfdurchlässigkeit der Verkapselung gemacht werden konnte. Züfle et al. [72] konnten 2015 durch Kombination einer Vielzahl von elektrischen Charakterisierungen und anschließenden numerischen Simulationen die Ausbildung einer Oxidschicht bei metallischen Rückelektroden mit geringer Austrittsarbeit modellhaft bestätigen.

4.2 Experimentelle Durchführung

Zur Untersuchung der Wachstumsdynamik von *dark spots* wurden ELI Untersuchungen herangezogen. *Dark spots* treten bei dieser Messmethode als dunkle Stellen auf, bei denen die Lichtemission unterdrückt ist (vgl. Abb. 4.1). Dabei ist der Signalverlauf sehr steil, was einen relativ scharfen Übergang zwischen hellen und dunklen Bereichen zur Folge hat. Insgesamt wurden fünf verschiedene Probenarchitekturen untersucht. Zur Untersuchung der frühen Phase der Wachstumsdynamik wurden zwei Proben mit PEDOT:PSS als lochleitende Schicht verwendet. Dieses Material beinhaltet nach der Präparation noch große Mengen an H_2O und ist hygroskopisch [24, 73]. Dadurch kommt schnell Feuchtigkeit an die Metall-Aktivschicht-Grenzfläche, was die Oxidation beschleunigt. Eine der beiden Proben wurde während der Versuchsdauer konstant mit 50 mA beansprucht, um einen Einfluss eines Dauerstromes auf die Degradation beurteilen zu können. Beide Proben wurden während der Versuchsdauer von 35 h bei Raumtemperatur gelagert. Dabei wurde alle 0,5 h eine ELI Messung durchgeführt. Der gesamte Probenaufbau ist in Abb. 4.2 Typ 5 zu sehen. Zur Betrachtung der Langzeitdynamik wurde die PEDOT:PSS Schicht durch eine Molybdän-Oxid-Schicht (MoO_3) ersetzt. Damit soll die Menge intrinsisch vorhandenen Wassers wie auch die Hygroskopizität der Probe reduziert werden. Außerdem wurde bei einem Teil der Proben eine zusätzliche Zwischenschicht Titanoxid zwischen die Aluminium-Elektrode und die Aktivschicht gebracht.⁷ Damit soll

⁷Die Proben wurden von Dr. Burhan Muhsin hergestellt.

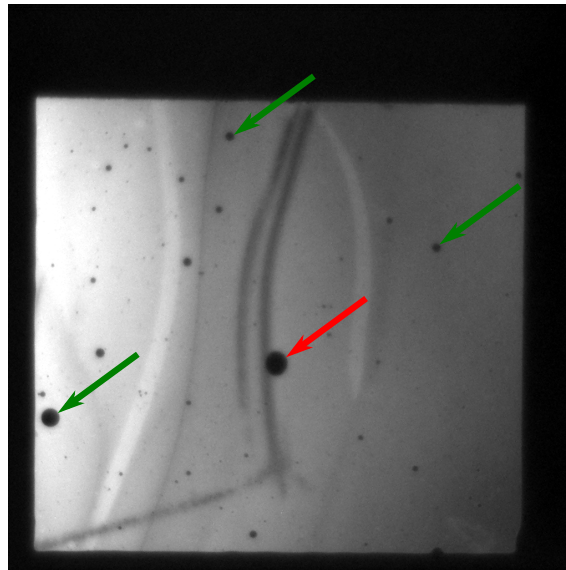


Abb. 4.1: ELI Aufnahme einer Beispielprobe (Typ 5); Es zeigen sich runde dark spots, die durch einen Laser (rot) und natürlich (einige Beispiele grün) induziert sind.

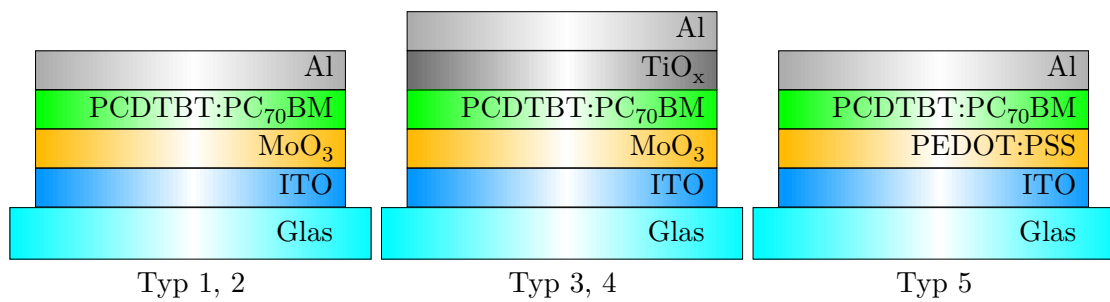


Abb. 4.2: Schematischer Aufbau der verwendeten Proben.

Tab. 4.1: Anzahl, Aufbau und Alterungsbedingungen der untersuchten Proben. Der Schichtaufbau ist Glas/ITO/HTL/PCDTBT:PC[70]BM/ETL/Al.

Typ	Anzahl	ETL	HTL	Alterungsbedingung
1	8	keine	MoO ₃	RT
2	8	keine	MoO ₃	65 °C
3	8	TiO _x	MoO ₃	RT
4	8	TiO _x	MoO ₃	65 °C
5	2	keine	PEDOT:PSS	RT; RT + 50 mA

eine potenziell hemmende Wirkung dieser Schicht auf die Dynamik des Degradationsmechanismus ermittelt werden. Der Untersuchungszeitraum umfasste für diese Proben ca. 5000 h, wobei ein Teil der Proben bei ca. 20 °C Raumtemperatur (RT) und ein Teil bei 65 °C zwischen den Messungen im Dunkeln gelagert wurden. Die Messungen bestanden aus IV-Charakterisierungen und ELI in zunehmend größeren Zeitintervallen. Der Aufbau der Proben ist in Abb. 4.2 Typ 1-4 zu sehen. Die Alterungsbedingungen und der Aufbau aller beteiligten Proben kann Tab. 4.1 entnommen werden. In alle Proben wurde im Zentrum der aktiven Fläche ein großes künstliches Loch durch einen Laser erzeugt. Dabei wurden alle Schichten bis zum Substrat hin entfernt.⁸ Dieses Loch unterscheidet sich zwar dadurch von sonst auftretenden *pinholes*, bei denen nur von einer nicht Kompaktheit des Metalls der Rückelektrode ausgegangen wird. Die degradierende Grenzfläche befindet sich aber direkt unter dem Metall und wird daher direkt von beiden Defekttypen erreicht. Der direkte Pfad der Atmosphäre zu den unteren Schichten könnte eine Beschleunigung der Aufnahme von Wasserdampf und Sauerstoff bedeuten, was auch zu einer Beschleunigung der Degradation führen könnte. Es zeigen sich im Vergleich zu natürlich auftretenden *pinholes* und Laserlöchern gleiche Dynamiken, die sich aufgrund der Größe bei Laserlöchern mit geringeren Unsicherheiten messen lassen.

Die Auswertungen der Experimente gliedern sich in drei Einzelaspekte: die Dynamik eines einzelnen *dark spots*, die Dynamik von mehreren *dark spots* untereinander und die Dynamik der vom Rand ausgehenden Defektausprägung. Zum Schluss wurde durch eine die Teilaspekte berücksichtigende Simulation die Dynamik der gesamten noch ELI-aktiven Restfläche der Solarzellen beschrieben.

⁸Das Einbringen der Löcher geschah durch Dr. Burhan Muhsin.

4.3 Dynamik eines einzelnen *dark spots*

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Dynamik individueller *dark spots*. Dabei wurden die Laserdefekte der Typ 5 Proben durch ELI Nahaufnahmen untersucht. Zunächst konnte im Vergleich der beiden Typ 5 Proben festgestellt werden, dass die Geschwindigkeit des Wachstum der *dark spots* bei der mit Strom dauerbelasteten Probe genau so groß ist wie die der nicht belasteten Probe. Daher wird im Folgenden nur Bezug auf die Ergebnisse der unbelasteten Probe genommen.

Der zeitliche Verlauf des *dark spots* ist in Abb. 4.3 zu sehen. Eine Abweichung von einer linearen Flächenzunahme ist bis ca. 15 h zu sehen. Das steht im Gegensatz zu früheren Veröffentlichungen, in denen ein lineares Wachstum festgestellt wurde [59]. Im Grenzfall langer Zeiten wird das Wachstum aber asymptotisch linear. Diese Abweichung von der Linearität zeigt sich auch in Simulationen mittels Finite-Elemente-Methode (FEM)⁹, bei denen für kleine Zeiten auch ein nicht linearer Bereich gesehen wurde.

In den FEM-Simulationen kam ein einfaches Fick'sches-Diffusionsmodell zur Beschreibung eines Volumens mit den Abmessungen $25 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$ zum Einsatz (vgl. Abb. 4.5). Dabei wurde die Konzentration $C(r, t)$ von z.B. Wasserdampf über das Ficksche Gesetz

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \Delta C + I_{H_2O} \quad (4.1)$$

räumlich und zeitlich iterativ berechnet. Dabei ist I_{H_2O} ein Quellterm, der den Eintrag von Wasserdampf repräsentiert. Als physische Repräsentation wurde eine Quelle als ein Zylinder mit konstanter Konzentration C_0 und Radius r_0 in die Mitte des Quaders und parallel zur Flächennormalen¹⁰ eingebracht. Das Finden einer analytischen Lösung dieses Problems gestaltet sich aufgrund der Randbedingungen als schwierig, daher wurde numerisch vorgegangen. Es wurden Simulationen für Anfangsradien von $0,5 \mu\text{m}$ bis 5 mm sowie Diffusionskonstanten zwischen 10^{-8} und $10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bei Zeitschritten von $0,1 \text{ s}$ durchgeführt. Der Schnitt dieser Feuchtigkeitskonzentrationen mit einem Grenzwert von $0,05 \cdot C_0$ als kritischer Wert zur Unterdrückung der EL-Intensität ergibt den Radius r_{Loch} der degradierten Fläche. Die Wahl von $p = 5 \%$ für die Ermittlung des kritischen Wert, ist in diesem Modell zwar willkürlich, beschränkt aber nicht die Allgemeinheit. Da sich unterschiedliche Grenzwerte

⁹In Zusammenarbeit mit Dr. Rolf Ötting.

¹⁰Die Flächennormale der $25 \times 25 \text{ mm}^2$ Hauptfläche

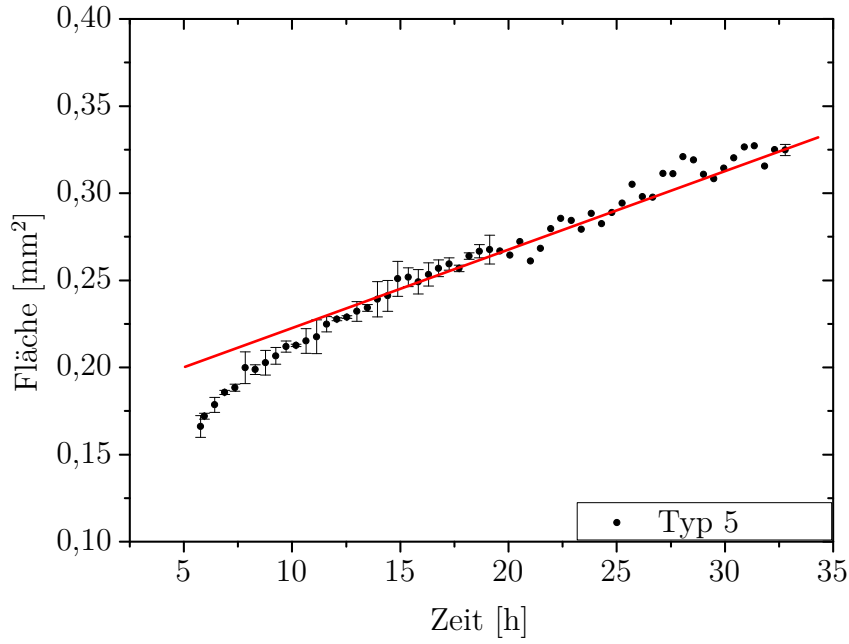


Abb. 4.3: Typ 5 Probe; GröÙe der dunklen Fläche über der Zeit aufgetragen, der Defekt wurde durch einen Laser erzeugt. Es zeigt sich ein nicht-linearer Bereich zu Beginn.

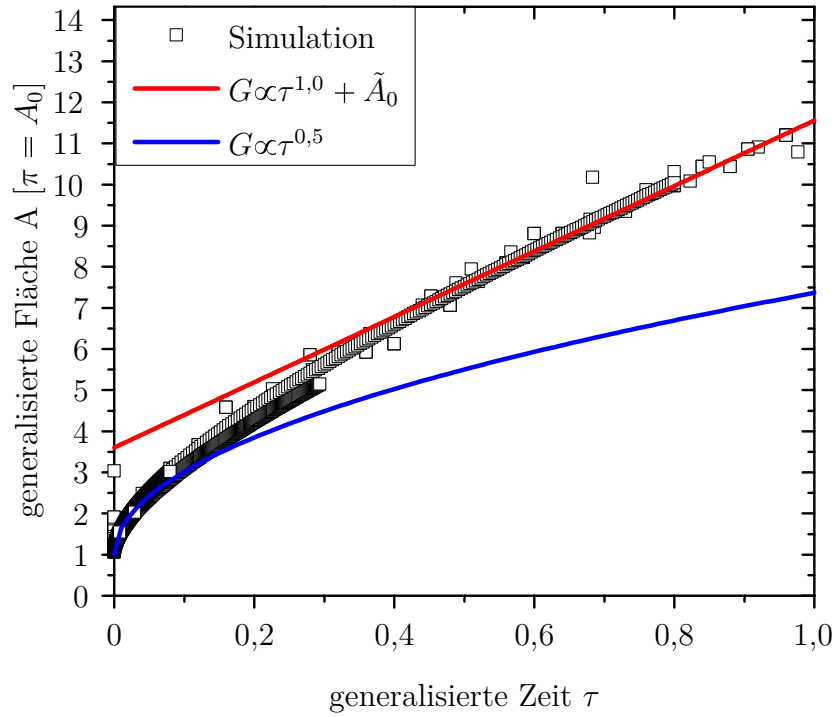


Abb. 4.4: Ergebnis der FEM-Simulation, die generalisierte Flächen in Abhängigkeit der generalisierten Zeit. Die beiden Grenzfälle für wurzelförmiges (blau) und lineares (rot) Wachstum sind mit eingezeichnet. G wird im Text erklärt und \tilde{A}_0 ist die extrapolierte AnfangslochgröÙe.

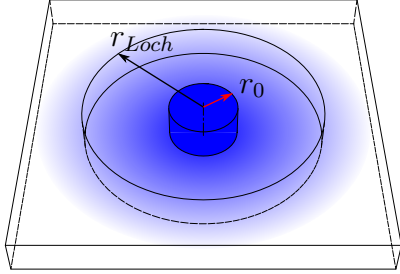


Abb. 4.5: Skizze der FEM Simulation der $25 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$ Probe mit pinhole Radius r_0 und dark spot Radius r_{Loch} als Fläche des p Wertes der Konzentrationsverteilung.

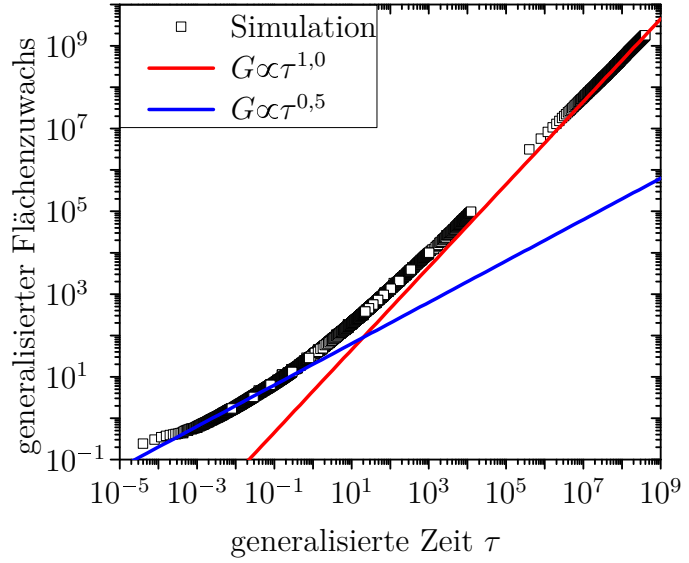


Abb. 4.6: Ergebnis der FEM-Simulation, die generalisierte Flächenzuwachs in Abhängigkeit der generalisierten Zeit. Die beiden Grenzfälle für den Rand (blau) und den Punktdefekt (rot) sind als Potenzgesetze mit eingezeichnet.

nur in unterschiedlichen effektiven Diffusionskonstanten äußern, die Dynamik aber erhalten bleibt. Die Zeit t sowie der Radius r_{Loch} lassen sich durch Normierung in generalisierte einheitenlose Größen umformen, wodurch der generalisierte Radius

$$\rho = \frac{r_{Loch}}{r_0}, \quad (4.2)$$

sowie die generalisierte Zeit

$$\tau = \frac{tD}{r_0^2} \quad (4.3)$$

entsteht. Aus dem generalisierten Radius lässt sich eine generalisierte Fläche $A = \pi\rho^2$ und ein generalisierter Flächenzuwachs $G = A - \pi\rho_0^2$ definieren. Dieser Flächenzuwachs, der die Zunahme der Fläche eines dark spots darstellt, ist in Abb. 4.6 dargestellt. Es zeigt sich ein Bereich, für $\tau < 10^{-7}$, in dem das Wachstum von einem linearen Wachstum (rote Gerade) abweicht und für kleinere τ auf ein wurzelförmiges Potenzgesetz (blaue Gerade) zuläuft. In diesem Übergangsbereich ist nichtlineares Wachstum von ausgedehnten Quellen zu erwarten. Die Abweichung der Steigung für sehr kleine $\tau < 10^{-3}$ ist dem endlichen Gitterabstand der Simulation geschuldet, hier tritt aufgrund der Diskretisierung eine große Ungenauigkeit der Simulationser-

gebnisse auf.

Abb. 4.4 zeigt zum direkten Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen in Abb. 4.3 die generalisierte Fläche in Abhängigkeit der generalisierten Zeit. Die Fläche ist dabei in Vielfache der Anfangsdefektgröße A_0 angegeben. Zusätzlich ist noch ein lineares (rot) und wurzelförmiges (blau) Verhalten zur Orientierung mit aufgeführt. Es zeigen sich gute Übereinstimmungen der experimentellen und simulierten Daten. Die experimentellen Daten können nicht in die generalisierten Koordinaten umgerechnet werden, da die Anfangslochgröße, die Diffusionskonstante und der Zeitnullpunkt nicht bekannt sind.

Für den Grenzfall eines punktförmigen Defekts ($r_0 \rightarrow 0$) ist z.B. bei Crank oder Harris [74, 75] eine analytische Lösung des Konzentrationsprofils gegeben:

$$C(r, t) = C_0 \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{r}{2\sqrt{Dt}} \right). \quad (4.4)$$

Dabei ist C_0 die Umgebungskonzentration, r der Radius, D die Diffusionskonstante und t die Zeit. $\operatorname{Erfc} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-\tau^2} d\tau$ bezeichnet hier die komplementäre Fehlerfunktion. In diesem Fall kann die zeitabhängige Entwicklung der *dark spot* Kante, die als Front gleicher Konzentration interpretiert wird, direkt bestimmt werden. Es folgt:

$$p = \operatorname{erfc} \left(\frac{r}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (4.5)$$

$$r = \underbrace{2 \cdot \operatorname{erf}^{-1}(1 - p) \sqrt{D}}_{:=a} \sqrt{t} \quad (4.6)$$

Dabei ist erf^{-1} die Umkehrfunktion der Fehlerfunktion. Eine wurzelförmige Abhängigkeit des Radius mit einem Wachstumsfaktor a führt zu einem linearen Flächenwachstum. Dies deckt sich sowohl mit den FEM-Simulationen, als auch den experimentellen Ergebnissen, für große Zeiten. Mit zunehmender *dark spot* Größe spielen die lateralen Ausdehnungen des *pinholes* eine immer kleiner werdende Rolle.

4.4 Dynamik mehrerer *dark spots*

Wie in Abb. 4.7 zu sehen ist, haben die *dark spots* eine breite Verteilung ihrer Größe. Eine Zunahme ihrer Anzahl im Verlauf der Degradation wurde nicht beobachtet [59], daher muss die Verteilung in unterschiedlichen Wachstumsraten liegen. Um einen statistisch relevanten Zusammenhang feststellen zu können, wurden 16 unterschied-

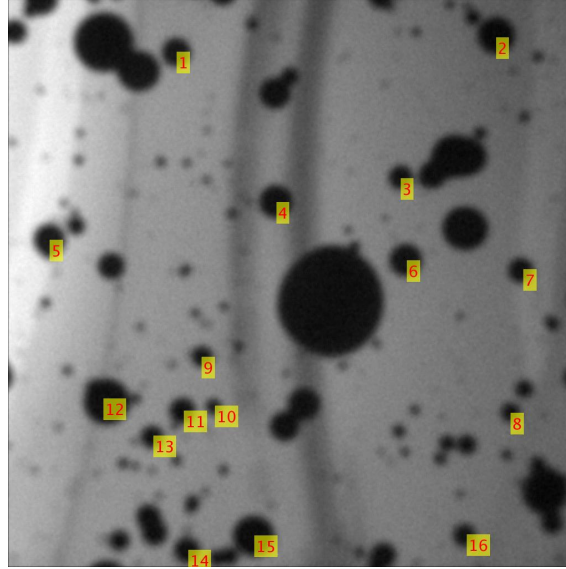


Abb. 4.7: ELI Nahaufnahme der Probe vom Typ 5 mit PEDOT:PSS, markiert sind die ausgewerteten dark spots.

liche natürliche *dark spots* auf derselben Probe untersucht (vgl. Abb. 4.7). In der Literatur wird ein Zusammenhang zwischen der Porengröße (Pore eng. *pinhole*), der Größe des Defekts in der Metallschicht, und der Wachstumsrate angenommen [59, 70]. Da die untersuchten Defekte alle auf derselben Probe liegen und dadurch einen identischen Aufbau besitzen, kann der Unterschied nur in der *pinhole* Größe gesehen werden. Der zeitliche Verlauf der Fläche der *dark spots* ist in Abb. 4.8 dargestellt. Zur Auswertung wurden die Flächen durch Kreise genähert und deren Radien mit der von Feron et al. [70] vorgeschlagenen Formel

$$r_{Loch} = a\sqrt{t} + r_0 \quad (4.7)$$

gefittet. Dabei ist a ein Wachstumsfaktor und r_0 der *pinhole* Radius. Dieses Modell basiert auf der Annahme, dass ein fester Grenzwert für die Konzentration existiert, bei dessen Überschreitung das ELI-Signal stark unterdrückt wird (vgl. Gl. 4.6).

Wird nun die *pinhole* Größe πr_0^2 berechnet und gegen den Wachstumsfaktor a aufgetragen, ergibt sich, wie in Abb. 4.9 zu sehen, ein linearer Zusammenhang mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,91 bei einem Signifikanzniveau von 0,05. Die Wachstumsrate ist damit mit der *pinhole* Größe korreliert. Die in Abschnitt 4.3 beschriebenen nicht linearen Bereiche konnten aufgrund des digitalen Rauschens in diesem Fall nur ansatzweise beobachtet werden. Diese Nichtlinearität finden in diesem Modell ohnehin keine Berücksichtigung.

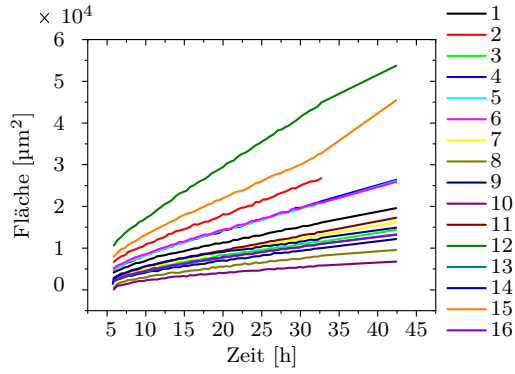


Abb. 4.8: Fläche der dark spots von mehreren natürlichen Poren auf derselben Probe in Abhängigkeit der Zeit.

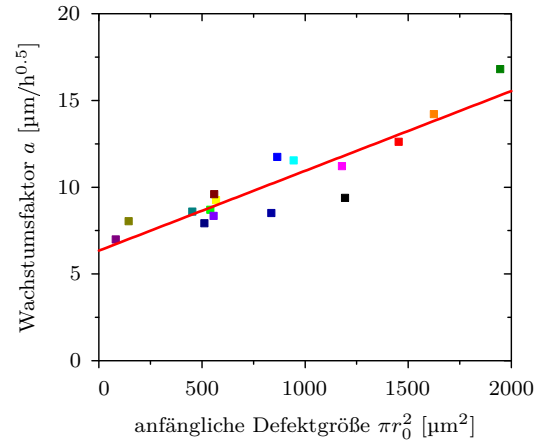


Abb. 4.9: Ergebnis des Fits nach der Formel nach Feron. Der Wachstumsfaktor in Abhängigkeit der ermittelten Porengröße.

4.5 Dynamik des Randes

Die Anzahl der *pinholes* hat einen starken Einfluss auf die Dynamik der Degradation der gesamten Zelle. Diese Anzahl ist nicht trivial zu kontrollieren und hängt von vielen Faktoren ab, wie z.B. dem Lösungsmittel, in dem die organischen Bestandteile gelöst sind, der Temperatur der Lösung beim Herstellen der Proben und der Verdampfungsrate des Metalls beim PVD-Prozess. Tabelle 4.2 zeigt die Anzahl der *pinholes* für die unterschiedlichen Probentypen, mit Angabe der Standardabweichung. Es zeigt sich eine große Streuung innerhalb des selben Typs. Um den Einfluss dieser Anzahl zu umgehen, erscheint eine unabhängige Betrachtung des dunklen Bereiches, der sich von den Probenrändern nach innen hin ausbreitet und von der Anzahl der anderen *pinholes* zunächst unabhängig ist, als sinnvoll. Bei dieser Form des *dark spots* tritt Wasserdampf bzw. Sauerstoff von den Rändern der Probe herein und verursacht die Oxidation an der Grenzschicht zwischen Metall und Aktivmaterial. Zur Auswertung der Proben vom Typ 1 bis 4 wurde ein Rechteck um die

Tab. 4.2: Anzahl der automatisch erkannter *pinholes* für die unterschiedlichen Probentypen. Aufgeführt sind Mittelwert und Standardabweichung der 8 Proben je Typ

		Anzahl der <i>pinholes</i>
Al 20 °C	(Typ 1)	129 ±76
Al 65 °C	(Typ 2)	129 ±51
TiO _x /Al 20 °C	(Typ 3)	92 ±27
TiO _x /Al 65 °C	(Typ 4)	107 ±26

Tab. 4.3: Ergebnis der Potenzgesetz-Anpassung der Proben vom Typ 1-4 aus der Langzeituntersuchung.

	Anfangsbreite b_0 [mm]	Wachstumsvorfaktor $k[\frac{\mu\text{m}}{\text{s}^n}]$
Al 20 °C (Typ 1)	6,84 $\pm 0,01$	5,9 $\pm 0,2$
Al 65 °C (Typ 2)	6,83 $\pm 0,01$	6,5 $\pm 0,4$
TiO _x /Al 20 °C (Typ 3)	6,82 $\pm 0,01$	4,4 $\pm 0,2$
TiO _x /Al 65 °C (Typ 4)	6,82 $\pm 0,01$	5,5 $\pm 0,3$

verbleibende aktive Fläche gelegt und die Breite dieser Rechtecke in Abhängigkeit der Zeit mit einem Potenzgesetz

$$b_i(t) = b_{0,i} - k_i \cdot t^n \quad (4.8)$$

gefittet. Dabei wurde für jede Probe eine Anfangsbreite $b_{0,i}$, ein Wachstumsvorfaktor k_i sowie ein globales n für alle Proben als Parameter angepasst. Die Anfangsbreiten $b_{0,i}$ können sich aufgrund einer leichten Variation bei der Produktion leicht unterscheiden, der Wachstumsvorfaktor k_i spiegelt als Geschwindigkeitsmaß die Unterschiede der einzelnen Materialsysteme wider und der Exponent n repräsentiert die allgemeine Dynamik des Defekttyps, was wiederum unabhängig von den variierten Parametern sein sollte. Die Ergebnisse in Tab. 4.3 zusammen mit dem global gefundenem Exponenten $n = 0,46$ zeigen mehrere Zusammenhänge. Zum einen steht der Exponent im Einklang mit dem aus der Theorie [74] erwarteten Wert von $n = 0,5$ für die Diffusion von Ebenen gleicher Konzentration bei einer planflächigen Quelle, damit kann auch in diesem Fall von einem reinen Diffusionsprozess ausgegangen werden. Zum anderen ist $n = 0,5$ der Grenzwert der in Abschnitt 4.3 aufgeführten FEM Simulation im Fall $\tau \rightarrow 0$ für sehr große Anfangslochgrößen. Das erlaubt den Rand als *dark spot* mit einer sehr großen Anfangslochgröße (*pinhole*) zu betrachten. In diesem Fall ($n = 0,5$) fallen die Bezeichnungen Wachstumsvorfaktor k und Wachstumsfaktor a zusammen. Damit sollten die k_i eine obere Schranke für die möglichen Wachstumsfaktoren a der Löcher darstellen, was den Bereich eines linearen Zusammenhangs von Wachstumsfaktor und *pinhole* Größe einschränkt. Es sei darauf hingewiesen, dass die in Tab. 4.3 aufgeführten Wachstumsvorfaktoren k_i von Proben des Typs 1-4 stammen und daher keine obere Schranke für die Wachstumsfaktoren a aus Abb. 4.9, die von der Typ 1 Probe stammen, darstellt.

Betrachtet man den unterschiedlichen Aufbau der Proben, zeigt sich, dass die Proben mit Titanoxid-Zwischenschicht einen kleineren Wachstumsvorfaktor aufweisen

als die entsprechenden Proben ohne diese Zwischenschicht (vgl. Tab 4.3). Dieser Trend setzt sich für 65 °C fort, allerdings mit größeren Wachstumsvorfaktoren. Eine Erhöhung dieser Wachstumsvorfaktoren ist zu erwarten, da der Prozess der Diffusion, wie auch die Oxidation, thermisch aktiviert ist. Das zeigt, dass eine Titanoxid-Zwischenschicht wirksam das Wachstum von *dark spots* verlangsamt. Diese Untersuchung kann nicht abschließend klären welcher Teilprozess bei der Degradation gehemmt wird. Dazu ist zu berücksichtigen, dass sich der Prozess aus mehreren Teilprozessen zusammensetzt: Eine laterale Diffusion, die das Wasser und den Sauerstoff vom Defekt in der Elektrode hin zum unoxidierten Bereich bringt; eine senkrechte Diffusion aus der Diffusionsschicht hin zum Metall; sowie eine Oxidationsreaktion an der Metallgrenzschicht. Norrman et al. [76] führten Untersuchungen bezüglich der Wasserverteilung in den einzelnen Schichten durch, dabei wurde isotoopenmarkiertes H_2O verwendet. Diese Ergebnisse wurden mit vorangegangenen Untersuchungen aus derselben Gruppe um Frederik Krebs [77–81] bezüglich der Sauerstoffverteilung mit isotoopenmarkiertem O_2 verglichen. Dabei stellten sie fest, dass H_2O flächig durch die Rückelektrode diffundieren kann und somit eine homogene Degradation verursacht und vor allem Sauerstoff durch die *pinholes* diffundiert. Damit ist nach ihren Angaben der Sauerstoff als hauptverantwortlich für die *dark spot* Bildung anzusehen.

Der in dieser Arbeit zur Anwendung gekommene Grenzwert p ermöglicht eine gute Beschreibung der Dynamik des *dark spot* Wachstums aus der Theorie der Diffusion heraus. Das dadurch einfach gehaltene Modell muss im Gegenzug aber unter gewissen Einschränkungen betrachtet werden. Ein derartiger Grenzwert lässt sich nicht einfach physikalisch motivieren, aufgrund der ablaufenden Prozesse müsste viel mehr von einer Reaktion des Sauerstoffes mit dem Metall und damit einer Sauerstoffsenke ausgegangen werden. Dies könnte in einem weiteren Schritt in einem weiterführenden Modell als zusätzliche Randbedingung eingebracht werden. Dabei würde dann auch eine Reaktionsrate, die das Binden von Sauerstoff beschreibt, nötig werden. Das erlaubt eine Verknüpfung von „konsumiertem“ Sauerstoff zu degradierter Fläche. Ohne diese Erweiterungen des Modells zeigt Gl. 4.6, dass die effektive Diffusionskonstante D in der Probe und der Grenzwert p gekoppelt sind, da experimentell nur der Wachstumsfaktor $a = 2 \cdot \text{erf}^{-1}(1-p) \sqrt{D}$ zugänglich ist. Daher ist eine Ermittlung der Diffusionskonstanten D nicht möglich. Untersuchungen von Shoaee et al. [28] zeigen Diffusionskonstanten für O_2 von $7,3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ in PCDTBT.

Die Betrachtung des ELI Signals als Methode zur Bestimmung unterschiedlicher Degradationsgeschwindigkeiten bei *dark spots* zeigt sich als geeignet. Dadurch kön-

nen einfache und schnelle Untersuchungen an unversiegelten Proben vorgenommen werden, um Rückschlüsse auf das Langzeitverhalten von verkapselten Proben zu ziehen.

4.6 Simulation der Gesamtfläche

Durch das Zusammenführen der oben aufgeführten Eigenschaften der Bildung von *dark spots* an *pinholes* und *dark spots* am Rand der Probe war es möglich, die effektive aktive Fläche, die in Elektrolumineszenzbildern zu sehen ist, zeitabhängig zu rekonstruieren. Dazu wurde eine 3000×3500 Matrix verwendet, die das Probenlayout von $6 \times 7 \text{ mm}^2$ bei einer Pixellänge von $5 \mu\text{m}$ widerspiegelt. Darauf wurden 100 *pinholes* zufällig verteilt, denen zufällige *pinhole* Größen zwischen ca. $75 \mu\text{m}^2$ und $1900 \mu\text{m}^2$, korrespondierend zu *pinhole* Radien von $5 \mu\text{m}$ bis $25 \mu\text{m}$, zugewiesen wurden. Die Anzahl ergaben sich als typische Häufigkeiten von *dark spots* aus den ELI Aufnahmen (z. B. Abb. 4.10). Die Werte für die *pinhole* Größe wurden Abb. 4.9 entnommen. Die zeitliche Entwicklung der *dark spots* wurde nach Gl. 4.7 berechnet, dabei kamen Wachstumsfaktoren von einem Hundertstel der *pinhole* Größen als eine grobe Abschätzung der Proportionalitätskonstante aus Abb. 4.9 in Verbindung mit Tab. 4.3 zum Einsatz. Der *dark spot* am Rand der Probe wurde durch einen Verlust an aktiver Fläche, der sich senkrecht zu allen vier Seiten der Probe wurzelförmig ausbreitet,

$$x(t) = a\sqrt{t} \quad (4.9)$$

beschrieben, analog zur Beschreibung aus Gl. 4.8 mit dem theoretischen Wert für $n = 0,5$. Dabei wurde ein Wachstumsfaktor verwendet, der ca. dem Dreifachen des kleinsten ermittelten Wachstumsfaktors aus Abb. 4.9 entspricht. Diese Abschätzung beruht auf Untersuchungen von Feron et al. [70], bei denen der Wachstumsfaktor des Randes ca. drei mal größer als der kleinste gemessene Wachstumsfaktor für einen *dark spot* war. Die Restfläche ergibt sich durch Aufsummieren der Pixel, die in keinem der Defektbereiche liegen und ist in Abb. 4.12 zusammen mit den experimentell gefundenen Werten für die Proben von Typ 1-4 dargestellt.

Betrachtet man zunächst die simulierten Flächen in Abb. 4.11 im Vergleich mit einer repräsentativen experimentell ermittelten Fläche (vgl. Abb. 4.10), können kleinere Unterschiede erkannt werden: Die obere Kante der Probe im Experiment weist

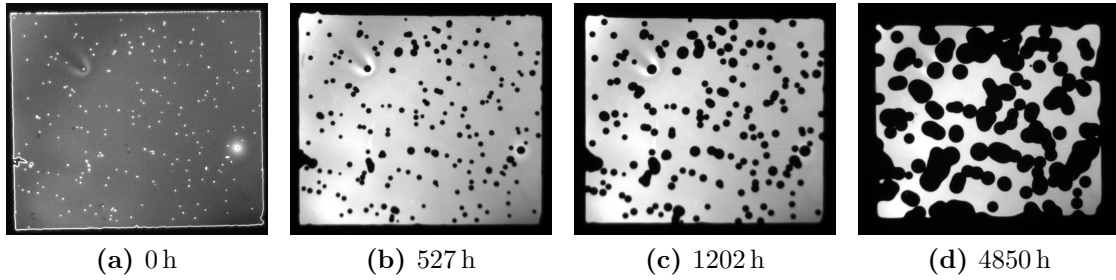


Abb. 4.10: Elektrolumineszenz Bild einer Probe vom Typ 2, unverkapselt und ohne TiO_x Zwischenschicht zwischen Al und der Aktivschicht, gealtert bei erhöhter Temperatur.

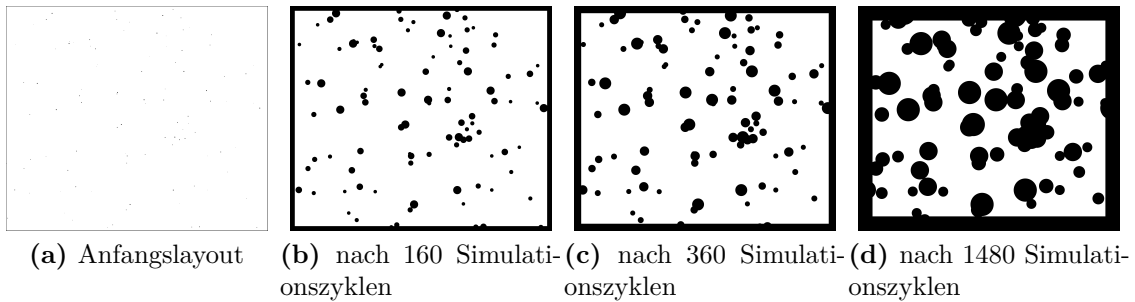


Abb. 4.11: Simulierte ELI aktive Fläche für unterschiedliche Zeiten zum Vergleich mit Abb. 4.10.

eine geringere Degradationsgeschwindigkeit im Vergleich zu den anderen auf. Das liegt daran, dass die Aluminiumelektrode in diesem Bereich über den aktiven Bereich hinaus reicht, um den elektrischen Anschluss zu bilden, damit verschiebt sich der Angriffsbereich von Feuchtigkeit vom Probenrand weg. Weiterhin sind im Experiment weniger kleine *dark spots* zu erkennen als in der Simulation. Der Grund dafür liegt daran, dass, um die Simulation einfach zu halten, eine Gleichverteilung der *pinhole* Radien angenommen wurde. Dies muss aber, wie Abb. 4.9 nahelegt, nicht unbedingt der Fall sein. Abschließend ist in Abb. 4.10a zu erkennen, dass der Rand der *dark spots* sowie der Rand der Probe ein überhöhtes Signal aufweisen. Diese Randüberhöhung ist für größere Zeiten nicht zu sehen. Dieser Effekt ist aus der Literatur bekannt und rührt von der Al Elektrode im Kontakt mit der Aktivschicht her [82, 83]. Die bei der Degradation entstehende Oxidschicht ist zunächst dünn und begünstigt die Strominjektion aufgrund einer Erniedrigung der Austrittsarbeit. Mit zunehmender Oxidschichtdicke nimmt aber auch der Injektionswiderstand zu, dadurch kommt es im weiteren Verlauf zu einer Überkompensation der begünstigten Strominjektion. Wird eine TiO_x Zwischenschicht eingebracht, kann der Effekt nicht beobachtet werden. Das Verschwinden der Überhöhung für spätere Zeiten könn-

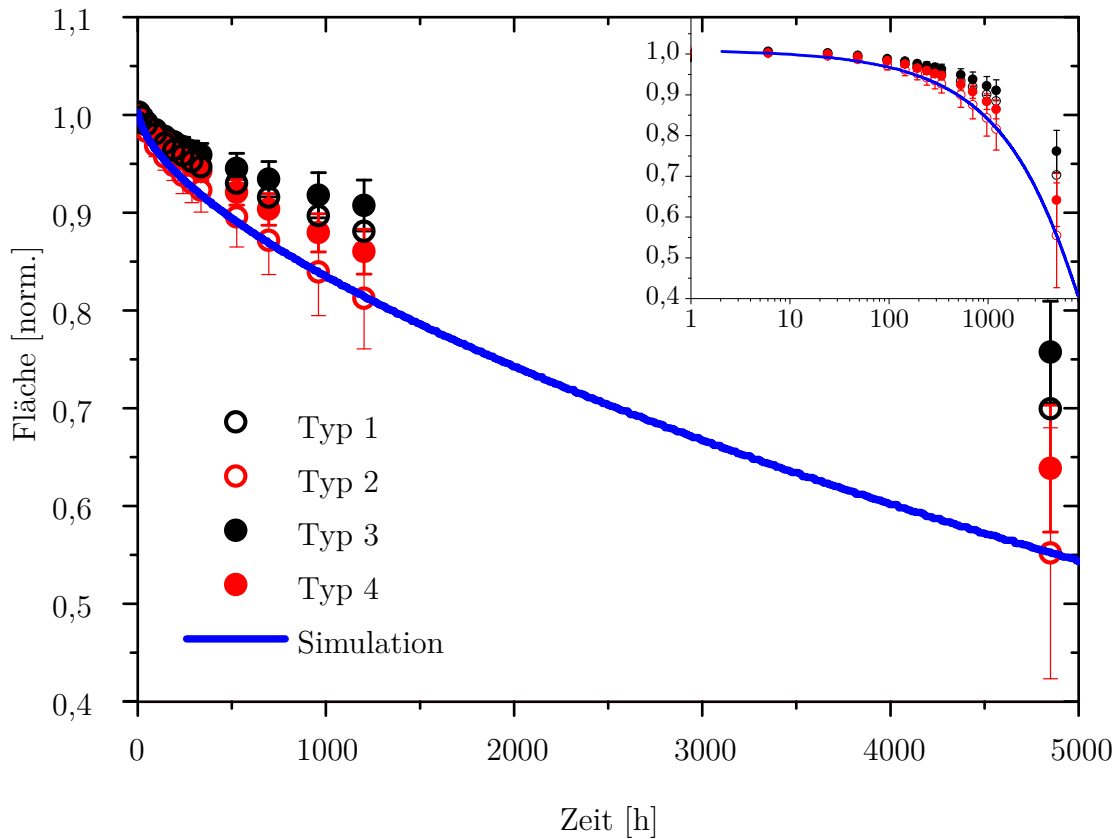


Abb. 4.12: Vergleich der normalisierten experimentellen ELI aktiven Flächen (Symbole) und der Simulation (blaue Linie). Die Einfügung zeigt die Daten auf einer logarithmischen Zeitskala.

te durch eine lateral homogene Degradation als zusätzlicher Effekt erklärt werden, Norrman et al. [76, 78, 79, 81] konnten hier H_2O , das weitgehend homogen durch die Al Schicht diffundiert, als mögliche Ursache zeigen. Dabei würde das Signal der gesamten Probe zunächst flächig ansteigen, um dann zunehmend schwächer zu werden.

Obleich die Simulation einfach gehalten wurde, ergibt sich eine gute Übereinstimmung des zeitlichen Verlaufs der ELI aktiven Fläche für Experiment und Simulation. Abb. 4.12 zeigt diese Zeitabhängigkeit der gesamten aktiven Fläche für die unterschiedlichen Proben typen 1-4. Dabei ist auch zu sehen, dass die Temperatur einen beschleunigenden Einfluss hat, beispielsweise im Vergleich von Typ 1 und Typ 2. Es zeigt sich auch, dass das TiO_x eine hemmende Wirkung z. B. im Vergleich von Typ 2 und Typ 4 hat. Dabei muss aber berücksichtigt werden, dass die Degradation vom Rand her und die von den *pinholes* ausgehende Degradation simultan ablaufen und die Anzahl der *pinholes* sehr stark schwankt. Die *pinhole* Anzahl hat aber einen

erheblichen Einfluss auf die Gesamtgeschwindigkeit der Degradation. Daher ist eine Auswertung der Wachstumsrate an der Gesamtfläche nicht aussagekräftig. Zum Vergleich unterschiedlicher Einflüsse, wie sie in den Typen 1 bis 4 gemacht wurden, sollte daher, wie geschehen, eine Betrachtung des Randes herangezogen werden.

4.7 Zusammenfassung

Es konnte die Übereinstimmung von theoretischen und experimentellen Befunden an einer statistisch relevanten Anzahl an Untersuchungen gezeigt werden. Dabei konnte der Brückenschluss zwischen der Degradation am Rand über die ausgedehnten Quellen der *pinholes* bis zu den theoretischen Punktquellen erreicht werden. Diese lassen sich alle durch einen geeigneten Anfangsradius darstellen. Hierbei gehen die *dark spots* real auftretender *pinholes* für ausreichend große Zeiten in den Grenzfall der Punktquellen über und zeigen somit zu Beginn ein nichtlineares Wachstum der Flächenzunahme, das asymptotisch in ein lineares Wachstum übergeht. Das Anwenden analytischer Modelle für die Beschreibung von *dark spots* an *pinholes* und des Randes gestattete durch einfache Simulationen den zeitlichen Verlauf der verbleibenden Elektrolumineszenz-Fläche zu rekonstruieren. Der Vergleich der Dynamik der vom Rand ausgehenden Degradation ermöglichte den direkten Vergleich zwischen Proben mit und ohne einer Titanoxidzwischen-schicht zwischen Aktivmaterial und Rückelektrode. Sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 65 °C Alterungstemperatur konnte eine Verlangsamung der Randdegradation, für Proben mit TiO_x Zwischenschicht, festgestellt werden. Damit kann, bei einer vergleichbaren Anzahl an *pinholes*, daraus geschlossen werden, dass diese Schicht diesen Degradationsmechanismus hemmt. Dabei scheint es am wahrscheinlichsten, dass das Titanoxid als Penetrationsbarriere für Sauerstoff und Wasser dient.

Das Verfahren, den Rand als Indikator zu verwenden, liefert die Möglichkeit, durch ELI-Messungen an unverkapselten Proben Aussagen machen zu können, die für die Degradation von verkapselten Proben und deren Langzeitstabilität von Bedeutung sind.

Unterschied zwischen ELI und LBIC

Das Rest-ELI-Signal eignet sich, wie in diesem Abschnitt gezeigt, zwar gut zur Beschreibung der zeitlichen Dynamik des Degradationsvorganges, es zeigen sich jedoch

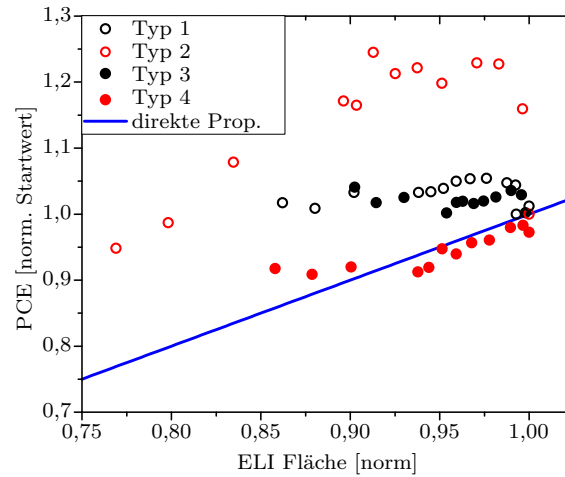


Abb. 4.13: Effizienz in Abhängigkeit von der Rest-ELI-Fläche. Es zeigt sich, dass die PCE nicht im gleichen Maße wie die ELI Fläche abnimmt.

Auffälligkeiten. Abb. 4.13 zeigt die normierte PCE der einzelnen Proben typen aufgetragen über der normierten ELI Fläche. Eine direkte Proportionalität ist als Linie mit aufgeführt. Es zeigt sich, dass die PCE im Verlauf der Degradation, also bei kleiner werdender ELI Fläche, überproportional hoch bleibt. Dies kann durch einen Vergleich mit LBIC Messungen verstanden werden, die direkt die Stromerzeugung kartographieren. Betrachtet man ELI und LBIC Messungen im Vergleich, zeigen sich deutliche Unterschiede im Signalverlauf. Abb. 4.14 zeigt ein Probenbeispiel im Fingerlayout mit einer ELI sowie einer LBIC Aufnahme, in Abb. 4.14c sind diese beiden Messungen zusammen in einer Falschfarbendarstellung gezeigt. Zur Vervollständigung eines Bildsatzes mit allen drei Messmethoden ist auch das zugehörige DLIT Bild mit aufgeführt. Qualitativ sind ähnliche Eigenschaften zu sehen, es zeigen sich runde Bereiche, in denen das Messsignal abnimmt, sowie eine Abnahme hin zum Rand. Die stufenartige Abnahme des ELI Signales kann aber im LBIC Signal nicht gesehen werden, hier ist ein deutlich ausgeprägter Gradient im Signalverlauf zu erkennen. Die im ELI (Abb. 4.14a) nicht mehr detektierbaren Bereiche leisten, wie im LBIC (Abb. 4.14b) zu sehen ist, einen Beitrag zur Energiekonversion. Dieser Beitrag ist geringer als im entsprechende Bereich mit ELI Signal, in Summe über die Fläche aber von Bedeutung.

Die graduelle Änderung des LBIC Signals deutet auf eine sich ebenfalls lateral langsam ändernde Größe hin. Da der physikalische Effekt, der zur Ausprägung der *dark spots* führt, bekannt ist (Oxidation der Elektrode oder Delamination selbiger vgl. Abschnitt 4.1), liegt es nahe eine Erhöhung des Serienwiderstandes (vgl. Abschnitt

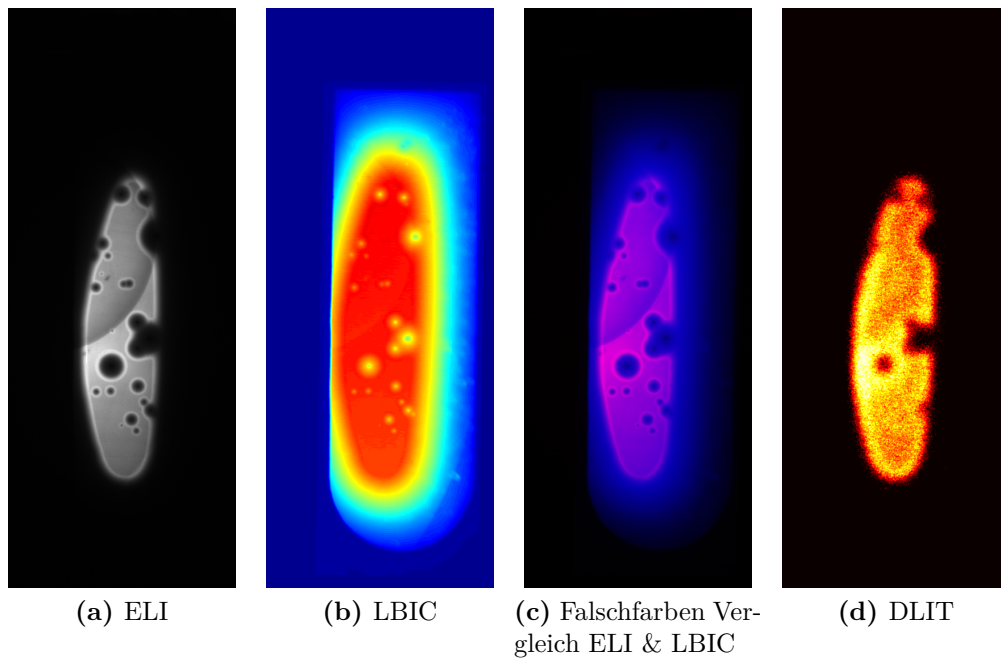


Abb. 4.14: Messungen und Vergleich des *dark spots* Wachstums an einer gealterten Probe im Finger-Layout. Die Strominjektion, in ELI und DLIT Bild (a,d) zu sehen, zeigt eine deutlich kleinere Fläche als die Stromextraktion, zu sehen im LBIC Bild (b). Die Farbskalen sind in Abschnitt 3.2 erläutert. Zum Vergleich sind in (c) das ELI Signal und das LBIC Signal als Falschfarbendarstellung übereinander gelegt.

5.3.2) als Ursache zu sehen. Damit drängt sich die Frage auf, ob durch eine ausschließliche Änderung des Serienwiderstandes der Signalverlauf in ELI und LBIC erklärt werden kann und allgemeiner, ob durch einfache elektronische Netzwerksimulationen, wie in Abschnitt 3.3 dargelegt, Signalverläufe von lateralen bildgebenden Messverfahren simuliert werden können.

5 Signalmustersimulation von Defekten in bildgebenden Verfahren

In diesem Abschnitt soll die Frage geklärt werden, inwieweit charakteristische Messsignale von Defekten in ELI, LBIC und DLIT durch einfache elektronische Schaltungssimulationen mit einem geeigneten Ersatzschaltbild simuliert werden können. Dabei wird zum einen explizit auf die Beschreibung der untersuchten *dark spots* eingegangen, zum anderen werden einige Beispiele weiterer Anwendungsmöglichkeiten gezeigt und diskutiert. *Dark spots* bezeichnen dabei Bereiche auf organischen Leuchtdioden oder Solarzellen, die im ELI dunkel erscheinen. Zur Untersuchung wurden Proben mit gezielt eingebrachten Defekten prozessiert und die experimentellen Daten mit den simulierten verglichen. Ein Vergleich der experimentellen und simulierten Daten von *dark spots* und Kurzschlüssen wurde für ELI, LBIC und DLIT durchgeführt. Der Vergleich von simulierten und experimentellen Messungen wurde anschließend auf PV Module ausgeweitet. Bei Modulen kann eine weitere Klasse von Defekten auftreten, sogenannte Strukturierungsdefekte. Da in diesem Fall die LBIC Simulation an ihre Grenzen¹¹ stößt, fand nur ein Vergleich der ELI und DLIT Signale in Simulation und Experiment statt.

5.1 Stand der Technik

Bereits 1996 haben Zekry et al. [84] angefangen durch 2D-Netzwerksimulationen die statischen und dynamischen elektrischen Eigenschaften von Solarzellen zu simulieren. Dabei untersuchten sie die IV-Charakteristik und Impedanz von defektfreien Solarzellen und konnten gute Ergebnisse für die IV-Kurven erzielen. Galiana et al. [85] setzten 2005 2D-Netzwerksimulationen zur Simulation von IV-Kurven bei GaAs Konzentratorzellen zwischen 1 und 2000 Sonnenintensitäten erfolgreich ein. Gupta et al. [86] untersuchten 2007 mit Netzwerksimulationen Kurzschlüsse in kristallinen

¹¹Die benötigte Rechenzeit wird für LBIC, um aussagekräftige laterale Auflösungen zu erhalten, unpraktikabel groß.

Siliziumzellen auf Glas, um damit Vergleiche mit lateral aufgelösten Potentialmessungen durchzuführen. 2012 wurde die Simulation von ihnen herangezogen, um Aussagen über den Einfluss eines Kurzschlusses in Abhängigkeit seiner Lage und Stärke in multikristallinen Si Zellen zu machen [87]. Ebenso setzten im gleichen Jahr sowie auch 2016, Somasundaran et al. [88, 89] die 2D-Netzwerksimulationen ein, um eine weitere systematische Untersuchung der Einflussfaktoren Lage, laterale Größe und Leitwert eines Kurzschlusses zu machen. Dabei wurde auch die simulierte Lichtintensität variiert. Seeland et al. [90] wendeten eine eindimensionale Variante auf organische Solarzellen an und konnten damit den starken Einfluss des hohen Schichtwiderstandes der transparenten Elektrode aufzeigen. 2013 wurde von Pieters et al. [91] eine Variante der 2D-Netzwerksimulation entwickelt die durch Linearisierung der IV-Charakteristik eine deutlich schnellere Simulation erlaubt. Fecher et al. [92] konnten 2014 durch 2D-FEM zeigen wie sich die Lage eines Kurzschlusses in einer Zelle auf das Verhalten des gesamten monolitischen Moduls auswirkt. Wu et al. [93] zeigten auf Basis der 2D-Netzwerksimulation auf, wie komplette Si Module beschrieben und ihr elektronisches Verhalten simuliert werden kann.

In den überwiegenden Fällen wurden die Simulationen herangezogen, um Kurzschlüsse und deren Einfluss auf die elektrischen Parameter und die Effizienz zu zeigen. In dieser Arbeit wird dieses Verfahren aufgegriffen, um aus den erhaltenen lokalen elektrischen Größen die Messsignale zu berechnen. Damit soll einerseits die Möglichkeit geschaffen werden, potentielle Ursachen für beobachtete Messungen zu erhalten, andererseits können die Messsignale für ELI, LBIC und DLIT für gezielt zu untersuchende Defekte, wie z. B. Strukturierungsdefekte wie in Abschnitt 5.4, erhalten werden. Diese können als „Fingerabdrücke“ für Defekttypen simuliert werden.

5.2 Experimentelle Durchführung

Die in Abschnitt 3.3 beschriebene 2D-MDM Simulation wurde herangezogen, um die Messsignale der bildgebenden Verfahren ELI, LBIC und DLIT zu modellieren. Dazu wurden für die einzelnen untersuchten Defekte Proben mit geeigneter Architektur hergestellt, um den Effekt möglichst deutlich sichtbar zu machen. Es wurden *dark spots* und Kurzschlüsse an Einzelzellen sowie Strukturierungsdefekte an Solarmodulen betrachtet.

Für die Betrachtung der *dark spots* wurden Glas/ITO/PEDOT:PSS/PCDTBT:

PC₇₀BM/TiO_x/Al Proben¹² im Fingerlayout (vgl. Abb. 3.1b) hergestellt und verkapselt. Die Aktivschicht wurde dabei aus einem Gemisch von PCDTBT:PC₇₀BM im Verhältnis 1:2 in einer Chloroform-Chlorbenzol Lösung abgeschieden. Diese Proben wurden gezielt degradiert, um ausreichend große Defektbereiche untersuchen zu können. Dazu wurden die Proben der Strahlungsleistung von ca. 700 W m⁻² einer Halogenlampe, einer Temperatur von ca. 45 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 15 % für 12 000 h ausgesetzt. Die anschließenden ELI und LBIC Messungen sind in Abb. 4.14 dargestellt.

Für die Betrachtung des Kurzschlusses wurden Glas/ITO/PEDOT:PSS/PCDTBT:PC₇₀BM/TiO_x/Al Proben im Effizienzlayout nach Abb. 3.1c prozessiert. Dabei wurden bei den Proben nach dem Aufbringen der Aktivschicht gezielt ein Kurzschluss durch Laserablation der Aktivschicht mit einem IR-Laser (22 mW) vor dem Aufbringen der letzten beiden Schichten erzeugt.¹³

Für die Betrachtung der Strukturierungsdefekte an Modulen wurde ein invertierter Aufbau gewählt mit der Schichtfolge Glas/ITO/PEI/PCDTBT:PC₇₀BM/PEDOT:PSS/Ag im MDM-Layout (vgl. Abb. 3.1a). Abschließend erfolgte eine Verkapselung mit Glas. Die einzelnen Strukturierungsschritte erfolgten parallel zur Prozessierung, mit der Strukturierungslinie P1 nach dem Aufbringen der unteren Extraktionsschicht, die bei diesen Proben aus Polyethylenimin (PEI) (Strukturformel: vgl. Abb. 2.4d) besteht, der Strukturierungslinie P2 nach dem Aufbringen der oberen Extraktionsschicht (PEDOT:PSS) und der Strukturierungslinie P3 nach dem Aufdampfen der Rückelektrode in diesem Fall Silber (vgl. dazu Abschnitt 3.1 bzw. Abb. 3.3). Zur scharfen Begrenzung von zwei Zellen sind Strukturierungen (jeweils P1, P2 und P3) vor, zwischen und nach den beiden Zellen aufgebracht worden.

Die in allen Proben verwendete transparente Elektrode aus ITO weist nach Messungen von Hoppe et al. [32] einen Flächenwiderstand von 12,5 Ω/□ auf (bei 100 nm Schichtdicke). Entsprechende Messungen ergaben für die Rückelektrode aus Aluminium einen Flächenwiderstand von 0,16 Ω/□ (bei 135 nm Schichtdicke) [32]. Für die Silberelektrode kann, bei einer typischen Schichtdicke von 150 nm, ein Wert von 0,11 Ω/□ errechnet werden [94]. An allen Proben wurden IV-Kurven gemessen. Für jeden Defekttyp der lokalen Defekte (*dark spot* und Kurzschluss) wurden repräsentative Bilder mit ELI, LBIC und DLIT erstellt. Außerdem wurden ELI und DLIT Messungen an den Proben mit Strukturierungsdefekten bei Modulen durchgeführt.¹⁴

¹²Hergestellt von Kai-Rudi Eberhardt.

¹³Die Herstellung und das Einbringen der Defekte geschah durch Dr. Burhan Muhsin.

¹⁴Messungen an sich überschneidenden Strukturierungen wurden von Tobias Faber durchgeführt

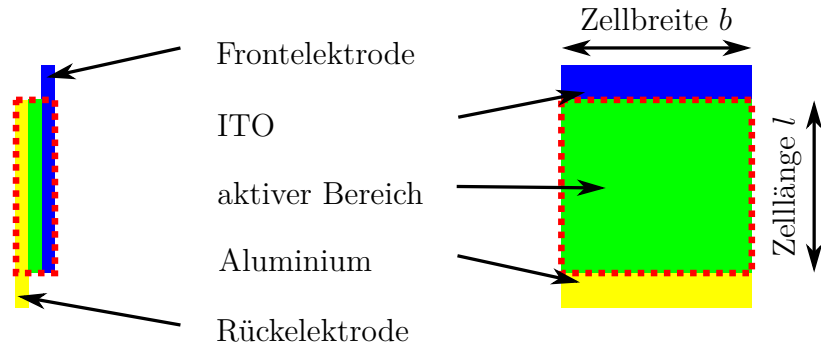


Abb. 5.1: Layout der simulierten Probe, dabei ist der Frontkontakt (blau) und der Rückkontakt (gelb) durch ein Widerstandsnetzwerk repräsentiert. Nur der rot markierte Bereich wurde simuliert. Die rechte Abbildung zeigt eine Frontansicht, wobei aus dem rot markierten Bereich die Elektrolumineszenz-Bilder der Simulation entnommen sind. Die linke Abbildung zeigt eine Seitenansicht des schichtartigen Aufbaus (nicht maßstabsgetreu).

Mehrere Referenzzellen bilden dabei jeweils den Datensatz von ungestörten Proben. Die einzelnen Defekte wurden im MDM simuliert, um einen qualitativen Vergleich mit den experimentellen Daten durchzuführen und die Güte der Simulationen bewerten zu können. Dazu wurde das Signal der ungestörten Proben zunächst durch eine geeignete Wahl flächig homogener Parameter modelliert. Das Einbringen der Defekte in die Simulation geschah durch eine gezielte Variation der elektrischen Parameter in einzelnen Mikrodiodenelementen.

Der Einfluss der metallischen Rückelektrode ist aufgrund seines geringen Widerstandes (Al: $0,16 \Omega/\square$) im Vergleich zur transparenten Elektrode (ITO: $12,5 \Omega/\square$) geringfügig. Daher kam in den MDM Simulationen aller Defekte nur ein Layout zum Einsatz. Dieses Layout ist in Abb. 5.1 dargestellt und ist zu dem experimentellen MDM-Layout (vgl. Abb. 3.1a) identisch, mit der Ausnahme, dass der Randbereich¹⁵ nicht mit erfasst wird. Dabei liegen die Anode und Kathode der Zelle gegenüber, wodurch sich im defektfreien Fall homogene Werte entlang der Zellbreite b ergeben. Die Länge und Breite des simulierten aktiven Bereichs ($l \times b$) war im Fall der lokalen Defekte in Zellen $6 \times 7 \text{ mm}^2$ und für die Module $10 \times 10 \text{ mm}^2$. Die im Experiment vorhandene ITO-Brücke wurde in den Simulationen ebenfalls nicht berücksichtigt. Aufgrund von weiteren unbekannten Serienwiderständen, wie z. B. Kontaktierungswiderständen, lassen sich die simulierte und experimentelle extern angelegte Spannung nicht direkt vergleichen. Die Simulation der ITO-Brücke würde diese Differenz zwar in einen der Brücke zuordenbaren Anteil und einen unbekannten Anteil auf-

¹⁵Bereich außerhalb der Aktiven Fläche

teilen, was aber für die qualitative Betrachtung keinen Mehrwert bringt. Es ist also im weiteren Verlauf immer eine Differenz zwischen der simulierten und der experimentellen externen Spannung zu erwarten.

In den folgenden Abschnitten wird nun auf die Ergebnisse der Simulationen im Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen eingegangen. Dazu wird zunächst eine Referenzzelle betrachtet und im weiteren Verlauf auf die Defekttypen *dark spot* sowie Kurzschluss eingegangen. Abschließend wird das Konzept auf die Simulation von Modulen ausgeweitet.

5.3 Lokale Defekte in Zellen

5.3.1 Referenzzelle

Zur Bestimmung geeigneter Ausgangsparameter für die Defektsimulationen wurde eine Anpassung der Simulation an die Hell- und Dunkelkennlinie einer defektfreien Referenzzelle durchgeführt. Dabei wurde eine Zelle mit identischem Aufbau wie die mit Defekten präparierten Proben herangezogen und ein Parametersatz ermittelt, der die Dunkelkennlinien möglichst gut annähert. Dies ergab die in Tab. 5.1 aufgeführten elektrischen Parameter. Das sind typische Ausgangswerte einer defektfreien und nicht degradierten Probe. Abb. 5.2 zeigt die experimentelle Dunkelkennlinie (schwarze durchgehende Linie) und die entsprechenden simulierten Werte (schwarze Kreise). Durch Anpassung der Photostromdichte $J_{Ph} = 9,8 \text{ mA cm}^{-2}$ wurde die Hellkennlinie (rote Kreise) simuliert. Werden die simulierten und experimentellen IV-Kurven betrachtet, fällt zunächst auf, dass die gemessene Hellkennlinie die Dunkelkennlinie schneidet. Dieses Verhalten kann mit dem Diodenmodell, das den Photostrom als konstant und additiv zur Dunkelkennlinie annimmt, nicht wiedergegeben werden (vgl. Gl. 2.4). Daraus ergibt sich der Grund für die Unterschiede der simulierten und experimentellen Hellkennlinie. Die Unterschiede zwischen den extrahierten elektrischen Kenngrößen in Tab. 5.1 sind darin begründet, dass den experimentellen Daten ein globales 1-Dioden-Modell zu Grunde liegt, während die simulierten Daten aus den lateral verteilten Mikro-Dioden stammen (vgl. hierzu Seeland et al. [90]). Für die Simulationen von ELI und DLIT ist der Verlauf der Dunkelkennlinie entscheidend. Für LBIC ist dagegen, im in dieser Arbeit betrachteten Kurzschlussfall, der Stromwert bei 0 V relevant. Daher kann im Rahmen der folgenden Betrachtungen die Abweichungen der Hellkennlinie in Simulation und Experiment toleriert werden.

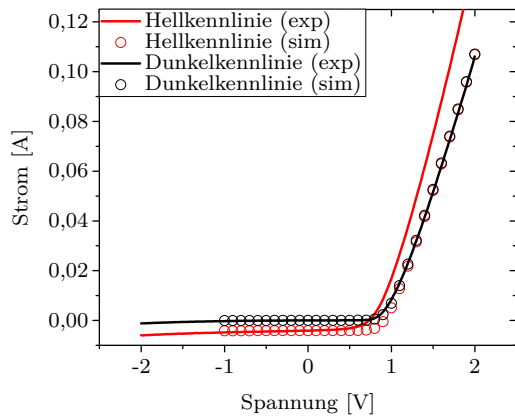


Abb. 5.2: Experimentelle und simulierte IV-Kurve einer Referenzzelle (hell und dunkel), die als Grundlage für die Defektsimulationen dient. Die elektrischen Parameter der Simulation sind in Tab. 5.1 aufgeführt.

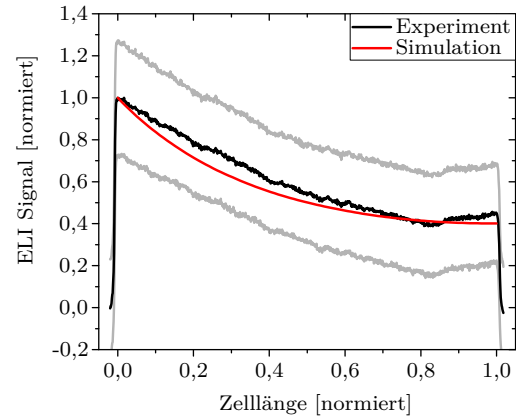


Abb. 5.3: Experimentelles und simuliertes Profil des ELI Signals, gemittelt über die Zellbreite einer Referenzzelle. In grau ist die Standardabweichung gezeigt.

Abb. 5.3 zeigt einen Vergleich der gemessenen und simulierten ELI Signalstärke, das Signal wurde dabei über die Breite der Zelle gemittelt und normiert. Die daraus resultierende Standardabweichung ist grau mit aufgeführt. Die große Standardabweichung liegt in der allgemein geringen Signalintensität und kann größtenteils dem Rauschen zugeordnet werden. Vergleicht man den experimentellen Mittelwert mit dem simulierten Wert, zeigt sich eine gute Reproduktion des ELI Signales durch die Simulation. Für weitere qualitative Vergleiche sind in Abb. 5.4 die simulierten Signalverläufe von ELI, LBIC und DLIT den experimentellen Signalverläufen gegenübergestellt.¹⁶ In allen drei Signalen zeigt sich ein Gradient entlang der Zelllänge aufgrund des Flächenwiderstandes der transparenten Elektrode. Dieser Gradient wird von LBIC über ELI hin zu DLIT ausgeprägter. Im DLIT ist zusätzlich das „Verschmieren“ des experimentellen Signales aufgrund der lateralen Wärmeleitfähigkeit zu sehen. Diese Signale bilden den Ausgangspunkt für die weitere Defektbetrachtung. Die bei der Rekonstruktion erhaltenen elektrischen Parameter werden nun als Grundlage für die Simulationen der lokalen Defekte in Zellen herangezogen, dabei bilden sie die lateral homogenen Ausgangsparameter.

Die weiteren untersuchten Referenzzellen weisen eine sehr hohe Varianz in ihrer Güte auf. Dies ist auf die Breite an Einflussfaktoren bei der Prozessierung zurückzuführen. Dabei spielen vor allem Inhomogenitäten in der aktiven Fläche eine große Rolle, wel-

¹⁶Zur besseren Darstellung kam bei den experimentellen Graphen von ELI und DLIT ein Wienerfilter zur Rauschunterdrückung zum Einsatz.

Tab. 5.1: Elektronische Ausgangsparameter für defektfreie Proben aus dem Fit einer Referenzzelle.

	Simulation	Experiment
R_p [$\Omega \text{ m}^2$]	0,7	0,2
R_s [$\Omega \text{ m}^2$]	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$
J_s [A m^{-2}]	$5,0 \cdot 10^{-6}$	–
n	2,1	–
I_{sc} [mA]	4,11	4,1
V_{oc} [V]	0,91	0,84
FF	0,73	0,53
PCE [%]	2,7	1,8

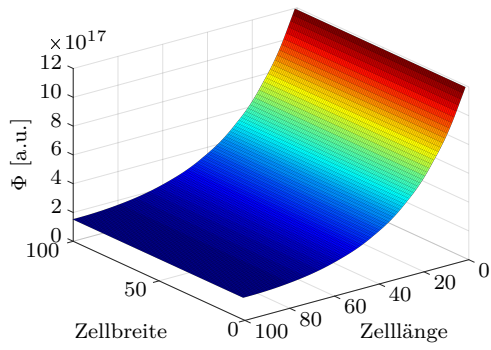
che u. a. das ELI Signal stark beeinflussen. Damit sind quantitative Auswertungen nur stark eingeschränkt möglich.

5.3.2 *dark spots*

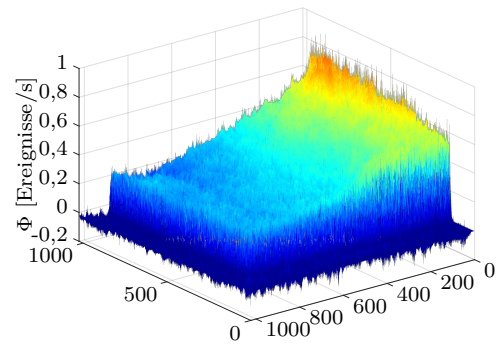
Der in Abschnitt 4.7 auftretende unterschiedliche Signalverlauf von ELI und LBIC deutet auf eine unterschiedliche Sensitivität der beiden Methoden auf einen sich während der Degradation ändernden Parameter hin. Meine Annahme ist, dass dabei einerseits der lokale Serienwiderstand R_s sowie das Verhältnis von lokalem Serienwiderstand und Parallelwiderstand $\frac{R_s}{R_p}$ entscheidende Parameter darstellen. Explizit sollte das ELI Signal sensitiv auf Änderungen des Absolutwertes des Serienwiderstandes R_s sein, wohingegen das LBIC Signal sensitiv auf die Änderung des Verhältnisses von Serienwiderstand und Parallelwiderstand $\frac{R_s}{R_p}$ sein sollte. Diese Hypothese wurde mit Hilfe des 2D-MDMs überprüft und die Ergebnisse werden im Folgenden dargelegt. Anschließend werden die simulierten und experimentellen Signalverläufe in ELI, LBIC und DLIT untersucht.

Vergleich der Simulation mit den experimentellen Daten

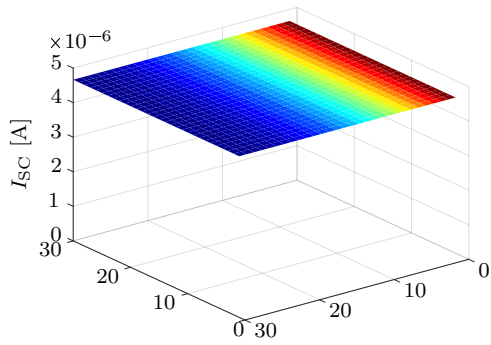
Zur Rekonstruktion eines *dark spots* wurde von der Annahme ausgegangen, dass sich der Serienwiderstand graduell vom Ausgangswert $1,8 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ m}^2$ um zwei Größenordnungen bis auf $1,8 \cdot 10^{-2} \Omega \text{ m}^2$ ändert. Dazu wurde ein *dark spot* simuliert, bei dem der Serienwiderstand linear zum Zentrum hin erhöht wurde. Abb. 5.6 zeigt den Verlauf des Serienwiderstands als Schnitt durch die Defektmitte (grau). Die übrigen Simulationsparameter sind die durch die Referenz ermittelten und lassen



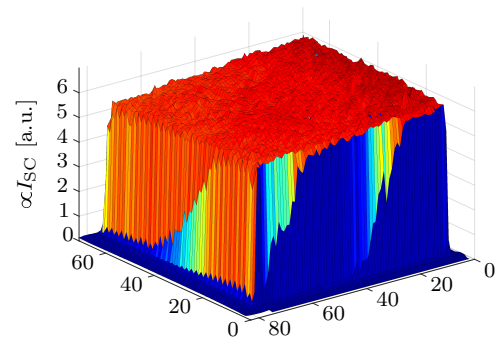
(a) ELI simuliert bei 1,5 V



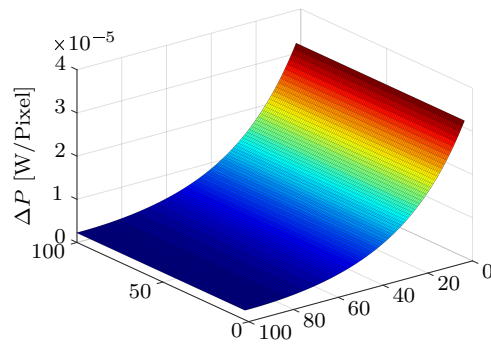
(b) ELI experimentell bei 1,5 V



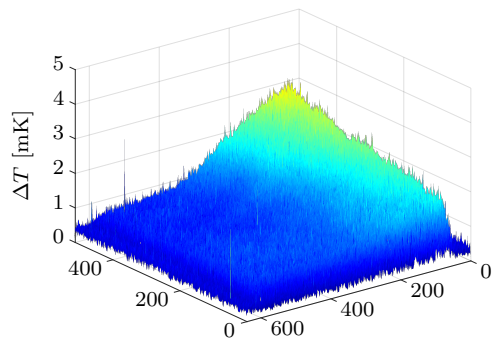
(c) LBIC simuliert



(d) LBIC experimentell



(e) DLIT simuliert bei 2 V



(f) DLIT experimentell bei 2 V

Abb. 5.4: Simulierte und experimentell ermittelte Signale der einzelnen Messmethoden für die Referenzzelle.

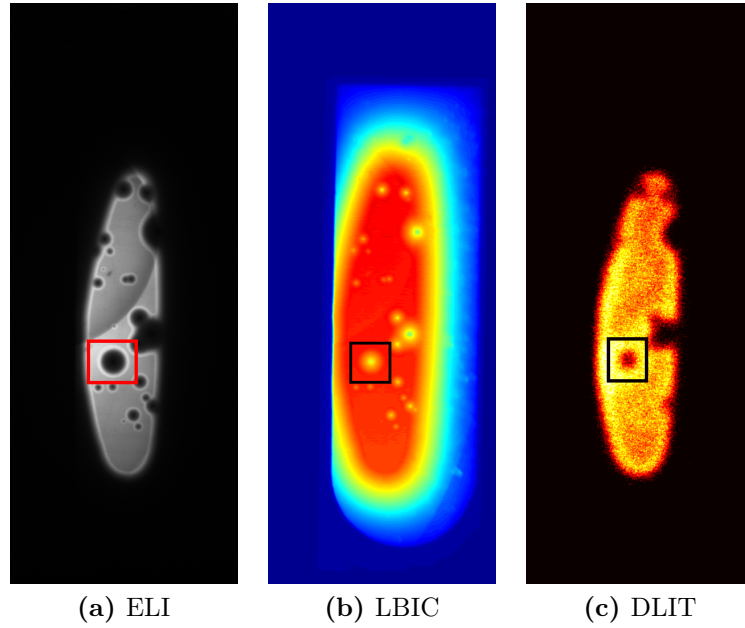


Abb. 5.5: Messungen und Vergleich des *dark spots* Wachstums an einer gealterten Probe im Finger-Layout. Die Strominjektion, in der ELI Messung (a) und in der DLIT Messung (c) zu sehen, zeigt eine deutlich kleinere Fläche als die Stromextraktion im LBIC Bild (b).

sich Tabelle 5.1 (Simulation) entnehmen. Das Verhältnis $\frac{R_s}{R_p}$ bleibt aufgrund des hohen Parallelwiderstandes R_p deutlich kleiner als eins. Der Graph zeigt weiterhin die damit simulierten Signalverläufe von ELI und LBIC. Der deutlich schnellere Einbruch des ELI Signals im Vergleich zum LBIC Signals wird hier deutlich. Ebenfalls sind die experimentellen Daten als Linienscan durch den Mittelpunkt des Defektes aus dem markierten *dark spot* in Abb. 5.5, dargestellt. In Abb. 5.6 zeigt sich eine qualitativ gute Übereinstimmung von Simulation und Experiment. Die zu erkennen- den Abweichungen im LBIC Signal deuten darauf hin, dass der zu Grunde liegende Widerstandsverlauf nicht vollständig durch das einfache, als linear angenommene Modell beschrieben werden kann. Die aus der Literatur [56, 68, 71] bekannte Oxidation der Elektrode zieht eine Erhöhung des Kontaktwiderstandes zwischen Elektrode und darunter liegender Schicht (im allgemeinen ETL oder Aktivschicht) nach sich. Die damit verbundenen Signaleinbußen lassen sich adäquat durch Erhöhung des Serienwiderstandes R_s beschreiben.

Die experimentell ermittelten Daten (Abb. 5.5) für einen *dark spot* sind in Abb. 5.7 (b), (d) und (f) vergrößert dargestellt. Darin können folgende Beobachtungen im Vergleich mit der Referenz aus Abb. 5.4 gemacht werden. Abb. 5.7b zeigt den in Abb. 5.5a dargestellten Ausschnitt der ELI Messung. Dabei wurde die Probe bei

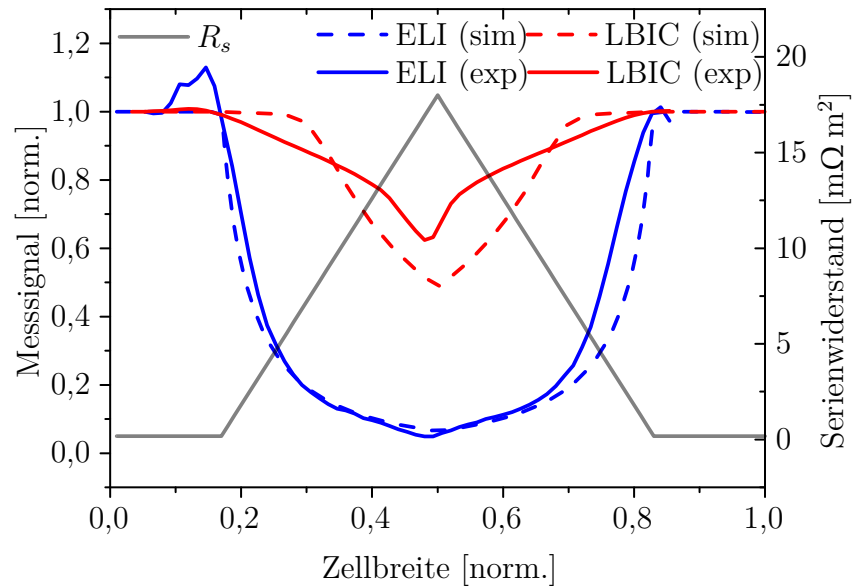
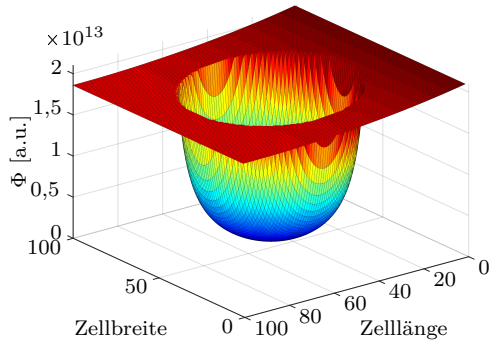
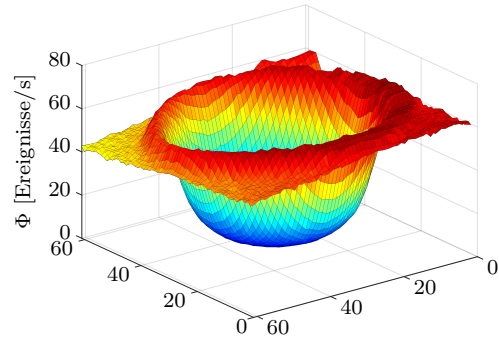


Abb. 5.6: Vergleich der Messsignale von ELI (blau) und LBIC (rot), die durchgehenden Linien zeigen die experimentellen Schnitte durch den Defekt. Die unterbrochenen Linien zeigen den simulierten Verlauf. In grau ist der Widerstandsverlauf angegeben, der der Simulation zu Grunde liegt.

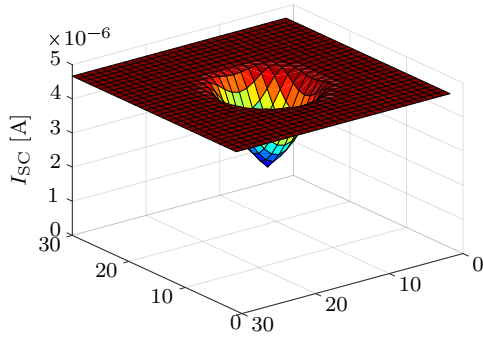
einem Strom von 20 mA und einer Spannung von 2,06 V gemessen. Es zeigt sich ein runder Bereich mit niedrigem Signal in der Mitte, der durch einen scharfen Übergang vom Bereich des hohen Signals gekennzeichnet ist. Ein *dark spot* zeichnet sich im ELI also durch einen dunklen Bereich aus. Die Signalüberhöhung am Rand des Bereiches ist – wie in Abschnitt 4.6 erläutert – eine typische Eigenschaft des speziellen Probenotyps und stellt damit kein typisches Merkmal eines *dark spots* dar. Abb. 5.7d zeigt den in Abb. 5.5b dargestellten Ausschnitt der LBIC Messung. Die Messung wurde mit Hintergrundbeleuchtung und einem daraus resultierenden Gleichstrom vom 1 mA bei einer Auflösung von 20 μm durchgeführt. Im Gegensatz zur Referenz zeigt sich eine runde trichterförmige Abnahme des Signals hin zur Mitte. Abb. 5.7f zeigt den in Abb. 5.5c dargestellten Ausschnitt der DLIT Messung. Die Messung erfolgte bei einer Spannung von 2,42 V. Das Signal des *dark spots* zeigt sich hier als Einbruch in der Signalstärke und ist als nicht scharfer dunkler Bereich zu erkennen. Im Folgenden werden nun die experimentellen und die simulierten Ergebnisse detailliert miteinander verglichen. Das experimentelle ELI Signal (Abb. 5.7b) und das simulierte ELI Signal (Abb. 5.7a) zeigen beide eine sehr scharfe Kante zu dem runden Bereich mit sehr niedrigem Signal. Die experimentellen Daten zeigen eine Signalüberhöhung aufgrund einer für diesen Probenotypen spezifischen Begünstigung



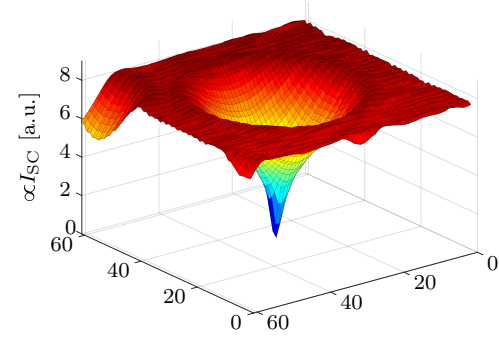
(a) ELI simuliert bei 0,8 V



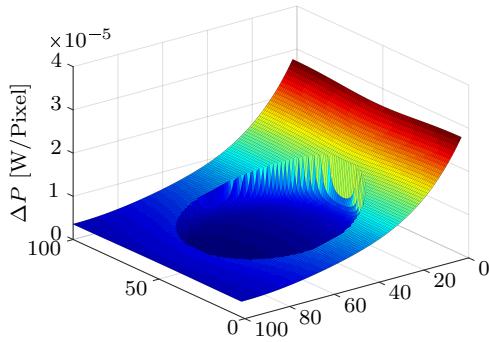
(b) ELI experimentell bei 2 V



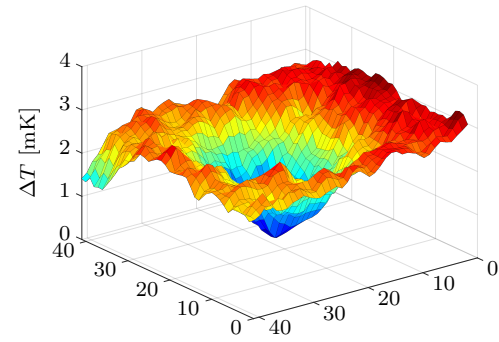
(c) LBIC simuliert



(d) LBIC experimentell



(e) DLIT simuliert bei 2 V



(f) DLIT experimentell bei 2 V

Abb. 5.7: Simulierte und experimentell ermittelte Signale der einzelnen Messmethoden für einen dark spot. In (f) wurde zur Rauschunterdrückung ein Wiener-Filter ($n=3$) verwendet.

der Strominjektion, wie in Abschnitt 4.6 ausgeführt. Diese tritt in der Simulation nicht auf, da am Fall der monotonen Zunahme des Serienwiderstandes R_s festgehalten wurde. Davon abgesehen verhält sich das Signal außerhalb des *dark spots* wie bei der Referenzprobe, es zeigen sich keine Einflüsse außerhalb des Bereichs mit erhöhtem Serienwiderstand R_s . Die Simulation reproduziert das experimentell erhaltene Ergebnis in annehmbarer Weise. Die Erhöhung des Serienwiderstandes R_s kann auf die Oxidation der metallischen Rückelektrode zurückgeführt werden, die runde Form ist dabei durch das Eindringen von Wasserdampf oder Sauerstoff durch einen Punktdefekt im Metall in der Mitte des *dark spots* bedingt.

Das experimentelle LBIC Signal (Abb. 5.7d) und das simulierte LBIC Signal (Abb. 5.7c) zeigen beide übereinstimmend eine runde trichterförmige Signalabnahme hin zum Zentrum, die sich in ihrer Größe mit dem dunklen Bereich der ELI Messung deckt. Die Photostromerzeugung in diesem Bereich ist also nicht vollständig unterdrückt. Das zweidimensionale Erscheinungsbild ergibt sich aus der Rotationssymmetrie in Verbindung mit den vorangegangenen Diskussionen der Querschnitte in Abb. 5.6.

Das experimentelle DLIT Signal (Abb. 5.7f) und das simulierte DLIT Signal (Abb. 5.7e) zeigen beide einen kälteren runden Bereich (Signalrückgang) am Ort des *dark spots*. Während dieser Bereich in der Simulation sehr scharf ist, zeigt sich im Experiment eine deutliche Verschmierung aufgrund der lateralen Wärmeleitung. Der starke Gradient, der in der Simulation über die gesamte Probe hin zu sehen ist, liegt an der großen simulierten Fläche ($10 \times 10 \text{ mm}^2$). Im Gegensatz dazu ist der experimentelle Ausschnitt nur ca. $3 \times 3 \text{ mm}^2$. Das bedeutet der Einfluss des ITO Schichtwiderstandes ist im Experiment nicht so ausgeprägt. Die Größe der simulierten Fläche wurde wie die der Referenz belassen.

Zum DLIT Signal tragen vor allem Ströme durch die Aktivschicht bei. Diese sind durch die Oxidation der Metallelektrode und der damit einhergehenden Erhöhung des Serienwiderstandes R_s im Defektbereich aber im Verhältnis zu den Strömen im Defektfreien Bereich klein. Die Simulation zeigt, dass die Ströme durch die Aktivschicht zur Mitte hin schnell um eine Größenordnung kleiner werden. Dadurch kommt es zum beobachteten Signaleinbruch.

Die Möglichkeiten der Simulation lassen sich auf weitere Bereiche anwenden, die auf einfache Modellierung in dem beschriebenen Ersatzschaltbild zurückgeführt werden können. Im weiteren Verlauf des Kapitels 5.3 wird dieses Konzept auf weitere Defekttypen angewandt.

5.3.3 Kurzschluss

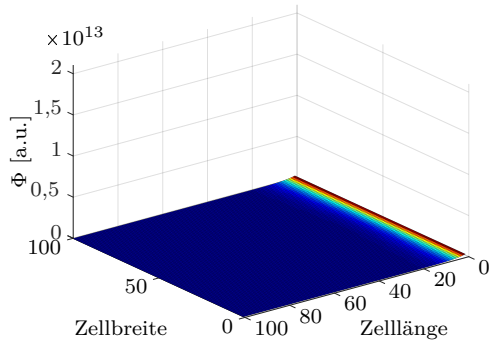
Ein Kurzschluss stellt einen Bereich in der Solarzelle dar, bei dem der elektrische Widerstand zwischen Front- und Rückelektrode deutlich geringer ist als im übrigen Teil der Zelle. Dies kann z. B. durch Fehler bei der Herstellung geschehen, durch die beispielsweise die Aktivschicht fehlt, oder durch Eindiffundieren von Ionen aus den Elektroden [15].

Vergleich der Simulation mit den experimentellen Daten

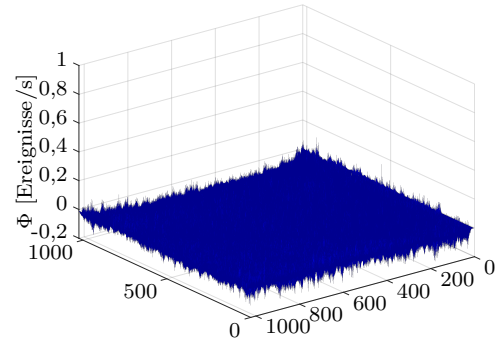
Ein Kurzschluss kann in der MDM-Simulation dadurch repräsentiert werden, dass der Serienwiderstand R_s und der Parallelwiderstand R_p im Bereich, in dem der Defekt auftreten soll, verringert wird. Im hier simulierten Fall wurde ein Kurzschluss in der Mitte der Zelle eingebracht, bei dem beide Widerstände numerisch nahe null ($10^{-12} \Omega \text{ m}^2$) gesetzt wurden. Das Netzwerk bestand für die ELI und DLIT Simulation aus 100×100 Pixeln und für die LBIC Simulation aus 30×30 Pixeln und repräsentierte in allen drei Fällen eine Zelle der Größe $7 \times 6 \text{ mm}^2$.

Die experimentell ermittelten Daten für einen künstlich präparierten Kurzschluss sind in Abb. 5.8 (b), (d) und (f) dargestellt. Darin können folgende Beobachtungen im Vergleich mit der Referenz aus Abb. 5.4 gemacht werden: Die ELI Messung (b) zeigt bei einem Strom von 50 mA und einer Spannung von 0,8 V keine detektierbaren Signale. Referenz und Probe wurden jeweils bei gleichen Strömen untersucht. Aufgrund des geringen Widerstandes der Probe ist während der Messung eine Strombegrenzung nötig, um eine Zerstörung zu verhindern. Dadurch ist die angelegte Spannung niedriger als bei der Referenzprobe und es zeigt sich ein starker Einbruch des Signals gegenüber der Referenz. Bei der Betrachtung des LBIC Signales zeigt sich eine trichterförmige Reduktion hin zum Defektursprung, wie auch ein deutlicher Gradient entlang der Zelllänge. Beide sind in der Referenz nicht vorhanden. Die DLIT Messung weist, im Gegensatz zu der Referenz, eine starke Wärmequelle im Zentrum auf.

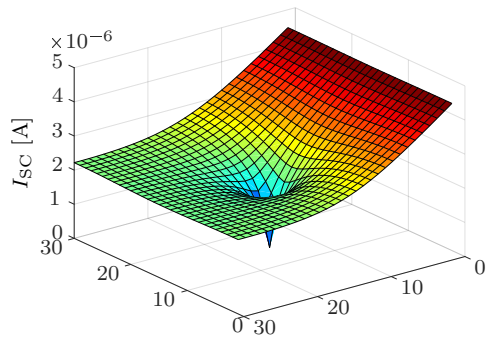
Im Folgenden werden nun die experimentellen und die simulierten Ergebnisse detailliert miteinander verglichen. Das simulierte (Abb. 5.8a) und das experimentelle ELI Signal (Abb. 5.8b) zeigen beide einen starken Einbruch über die ganze Probe hinweg. Es lässt sich bei den noch möglichen niedrigen Spannungen im Experiment kein Signal mehr detektieren und dies deckt sich mit der Simulation. Der in Abb. 5.9 dargestellte elektrische Potentialverlauf über der aktiven Schicht wird durch den



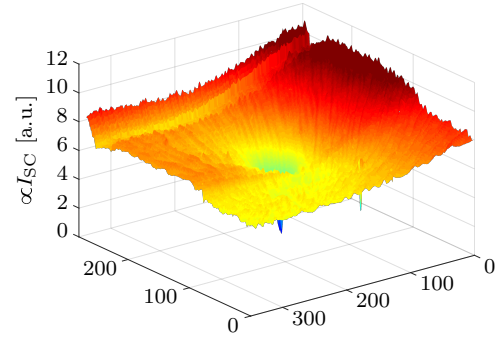
(a) ELI simuliert bei 0,8 V



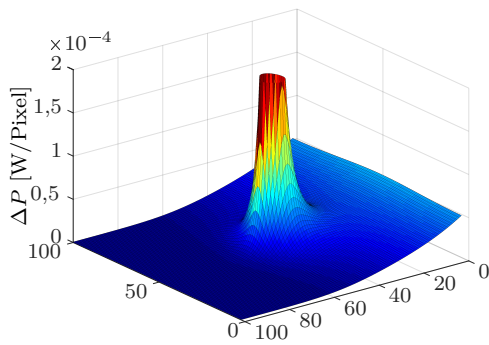
(b) ELI experimentell bei 0,8 V



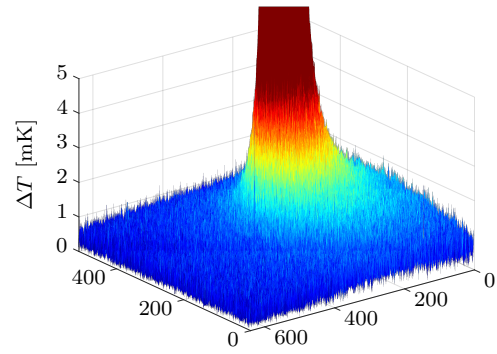
(c) LBIC simuliert



(d) LBIC experimentell



(e) DLIT simuliert bei 2 V



(f) DLIT experimentell bei 2 V

Abb. 5.8: Simulierte und experimentell ermittelte Signale der einzelnen Messmethoden für einen Kurzschluss.

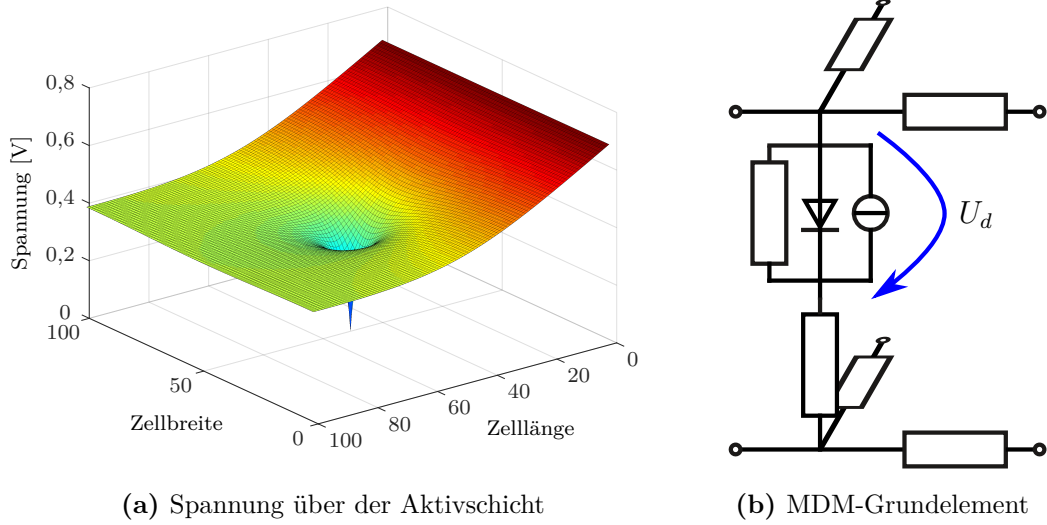


Abb. 5.9: a) zeigt die simulierte Spannung, die an der Aktivschicht anliegt, es zeigt sich ein deutlicher trichterförmiger Einbruch hin zum Kurzschluss. b) zeigt die korrespondierende Spannung im MDM-Baustein.

Kurzschluss stark beeinflusst. Dabei liegt der Kurzschluss aufgrund der hohen Leitfähigkeit des Rückkontaktes auf dem unteren Spannungsniveau. Durch den hohen Flächenwiderstand der transparenten Elektrode ergibt sich der gezeigte trichterförmige Verlauf hin zum hohen Spannungsniveau am Außenkontakt. Aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit der Lumineszenz von dieser Spannungsdifferenz, bei sonst lateral gleichbleibendem kleinen R_s und großen R_p , erklärt sich der Signaleinbruch.

Das LBIC Signal zeigt in der Simulation (Abb. 5.8c) übereinstimmend mit dem Experiment (Abb. 5.8d) die kegelähnliche Struktur hin zum Bereich des Kurzschlusses. Diese Struktur lässt sich dadurch erklären, dass in der Nähe des Kurzschlusses erzeugte freie Ladungsträger (in der Simulation durch Photoströme $I_{ph,i} \cdot \Delta t$ repräsentiert) einen geringeren Widerstand zu überwinden haben wenn sie intern über den Kurzschluss rekombinieren und somit nicht zum externen Strom der Solarzelle beitragen. Dabei wirkt der hohe Flächenwiderstand der Frontelektrode mit zunehmendem Abstand vom Defekt diesem geringen Widerstand entgegen und verhindert damit einen Totalausfall der Zelle.

Die beiden DLIT Signale (Simulation Abb. 5.8e und Experiment Abb. 5.8f) zeigen übereinstimmend eine starke Wärmequelle im Bereich des Kurzschlusses. Die Darstellung beschränkt sich dabei auf die Basis der starken Spitze. Hier kann zusätzlich im Experiment ein leichter Gradient entlang der Zelllänge gesehen werden. Dieser

Gradient ist in der Simulation aufgrund des gewählten z -Achsen Bereichs deutlicher zu erkennen. Es ist zu berücksichtigen, dass Wärmeleiteffekte in der Simulation nicht berücksichtigt werden, damit lässt sich der Unterschied in der lateralen Ausprägtheit erklären. Die erhöhte Stromdichte im Kurzschluss verursacht vor allem in der Aktivschicht und in der transparenten Elektrode, die einen großen Flächenwiderstand aufweist, eine starke Energiedissipation (vgl. Gl. 3.10).

Zusammengenommen ergibt sich eine gute qualitative Übereinstimmung der Signalverläufe, wodurch sich ein niedriger Serienwiderstand R_s bei gleichzeitig niedrigem Parallelwiderstand R_p als eine Ursache für das Kurzschlussstypische Signalverhalten bei einer simultanen Betrachtung der Messergebnisse von ELI, LBIC und DLIT zeigt.

Zusammenfassung lokale Defekte

Tab. 5.2 fasst das gemessene Signalverhalten für die drei Messverfahren ELI, LBIC und DLIT in einer Tabelle zusammen. Es zeigt sich, dass die Kombination der Messmethoden eine sichere Unterscheidung der untersuchten Defekttypen zulässt sowie, dass derartige lokale Defekte gut simuliert werden können.

Tab. 5.2: Zusammenfassung lokale Defekte mit den jeweiligen Messergebnissen in den einzelnen Verfahren.

	ELI	LBIC	DLIT
Referenz	flächiges Signal	flächiges Signal	flächiges Signal
<i>dark spots</i>	dunkler Berich	Trichter	dunkler Bereich
Kurzschluss	kein Signal	Trichter	Hotspot

5.4 Strukturierungsdefekte in Solar-Modulen

Auch die Simulation von mehreren in Serie geschalteten Zellen (Module) lässt sich realisieren, wodurch eine Betrachtung von Strukturierungsdefekten möglich wird. Insbesondere lassen sich die Messergebnisse in den gezeigten bildgebenden Verfahren simulieren.

In den folgenden Abschnitten wird zunächst ein Referenzmodul simuliert und mit einem experimentellen Referenzmodulen verglichen. Damit wird die Ausgangsbasis zu den anschließenden Defektuntersuchungen geschaffen, bei denen mehrere mögliche Fehlstrukturierungstypen untersucht werden.



Abb. 5.10: Strukturierungsschema der Referenz als Draufsicht. Die drei Strukturierungslinien laufen defektfrei parallel.

Referenz

Zunächst wird als Referenz ein Modul simuliert, das aus zwei monolithisch verschalteten Zellen besteht bei denen kein Defekt vorliegt. Die Verschaltung erfolgt bei der Herstellung der Module durch Strukturierung (vgl. Kap 3.1). Es sind drei einzelne Strukturierungsschritte nötig, die aufgrund ihres Auftretens im Herstellungsprozess sukzessiv mit P1, P2 und P3 bezeichnet werden. Eine Schematische Darstellung des fehlerfreien Falls von parallelen Strukturierungslinien ist in Abb. 5.10 dargestellt. P2 bildet dabei den elektrischen Kontakt der Rückelektrode einer Zelle zur Frontelektrode der benachbarten Zelle und stellt damit die eigentliche Serienschaltung der Zelle dar. P1 stellt eine Durchtrennung der Frontelektrode dar, um eine Überbrückung der vorangehenden Zelle zu vermeiden, P3 stellt entsprechend eine Durchtrennung der Rückelektrode dar, um eine Überbrückung der nachfolgenden Zelle zu verhindern. Im Fall einer hohen Querleitfähigkeit der Aktivschicht, ist mit P3 auch diese zu unterbrechen, um einen Kurzschluss der Zelle zu vermeiden. Die Solarzellfläche zwischen P1 und P3 trägt nicht zur Energieumsetzung bei und wird daher in der industriellen Anwendung so klein wie möglich gehalten. Dabei ist jedoch auf eine geeignete Balance zwischen der Leitfähigkeit der Verschaltung und der gewonnenen fotoaktiven Fläche zu achten, theoretische Arbeiten zur Optimierung dazu wurden z.B. von Seeland et al. [95] durchgeführt. Das dabei entstehende Fehlerpotential durch Versatz der Strukturierungen bzw. Überschneidungen wird im Anschluss betrachtet.

Simuliert wird ein $10 \times 10 \text{ mm}^2$ großes Modul mit 100×100 einzelnen Mikrodioden. Dabei gehen die externen Anschlüsse des Moduls jeweils über die gesamte Zellbreite. Der Anschluss des Frontkontakt befindet sich bei $x = 0$ der Zelllänge und der des Rückkontakt bei $x = 100$. Die Strukturierungen lassen sich in das MDM durch Modifikation von Widerständen einbeziehen. Dazu wurde für die P1-Strukturierung in den betreffenden Pixeln der Frontkontakt-Schichtwiderstand sehr stark erhöht. Entsprechend wurde bei der P3-Strukturierung der Rückkontakt-Schichtwiderstand

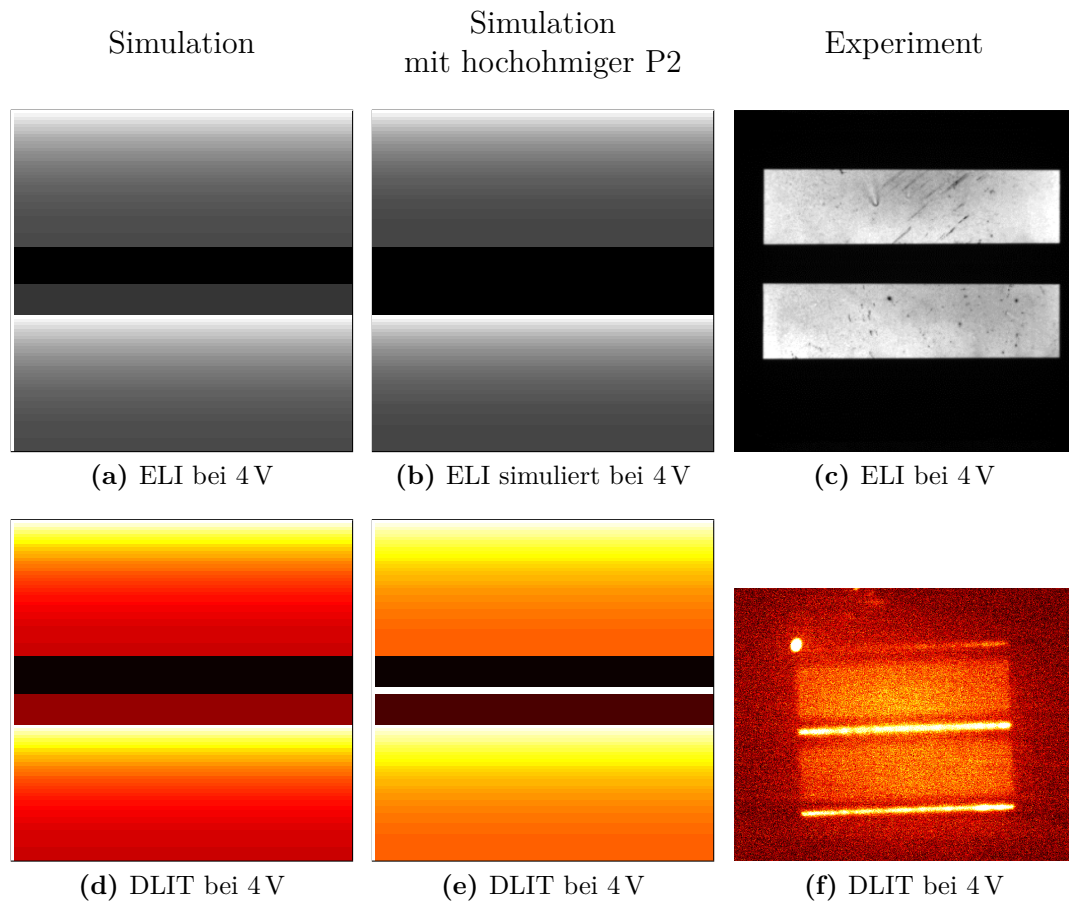


Abb. 5.11: Referenz zu den Modulstrukturierungsdefekten, Simulationen (a,b,d,e) zeigen nur die aktive Fläche des Moduls. Die Farbskalen entsprechen den in Kap. 3 eingeführten für die jeweiligen Messmethoden (ELI: weiß-grau-schwarz und LBIC: weiß-gelb-rot-schwarz für hohe bis niedrige Werte).

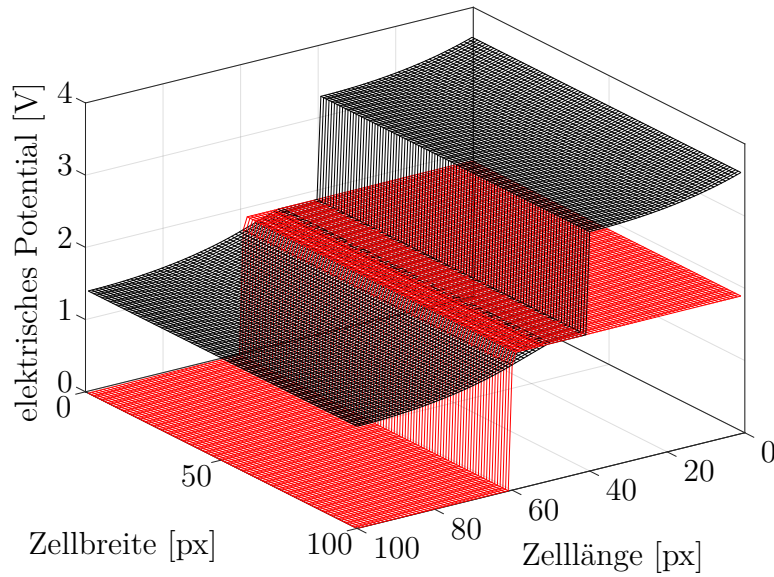


Abb. 5.12: Simuliertes elektrisches Potential an den Elektroden der Referenzzelle, Frontkontakt mit hohem Schichtwiderstand schwarz, Rückkontakt mit niedrigem Schichtwiderstand rot dargestellt.

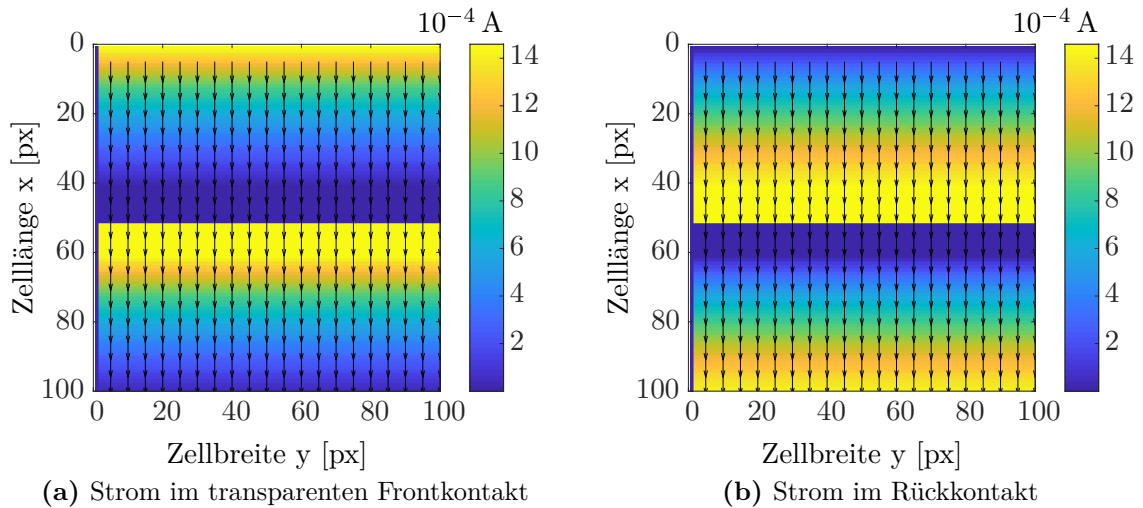


Abb. 5.13: Stromverteilung in den Elektroden, Falschfarbendarstellung repräsentiert den Betrag des fließenden Stromes im jeweiligen Kontakt, die normierten Pfeile zeigen die technische Flussrichtung an.

dieser Pixel ebenfalls stark erhöht. Damit wird die Querleitung des elektrischen Stromes an dieser Stelle unterdrückt. Im Fall der Pixel, die der P2-Strukturierung zugeordnet sind, wurde der Serienwiderstand und der Parallelwiderstand sehr stark verringert. Damit ergeben sich zwei monolitisch in Serie verschaltete Solarzellen, die Zelle im oberen Bereich in Abb. 5.11a ($x < 50$) wird mit Zelle 1 bezeichnet, die im unteren Bereich ($x > 50$) mit Zelle 2, gleiche Bezeichnungen sollen auch für die entsprechenden Zellen im Experiment gelten.

Abb. 5.11c zeigt die experimentelle ELI Aufnahme, darauf sind die beiden in Reihe geschalteten Zellen gut und weitgehend homogen zu sehen. Diese Homogenität weist auf eine homogene Spannung an der Aktivschicht hin. Der zwischenliegende Strukturierungsbereich ist für Demonstrationszwecke mit einer Länge von 2 mm sehr groß gewählt. Beide Zellen zeigen ein vollflächiges Signal mit identischer Stärke, es zeigt sich kein ausgeprägter Spannungsgradient, da die externe Gesamtspannung auf beide Einzelzellen verteilt wird (vgl. Abb. 5.12).

Das in Abb. 5.11a gezeigte simulierte ELI Äquivalent zeigt im oberen Bereich die Zelle 1 mit einem leichten Gradienten im Signal. Darunter ist der Strukturierungsbereich (schwarz) zu sehen, gefolgt von der Zelle 2, die ebenfalls einen Signalgradienten zeigt. Im Vergleich mit dem experimentellen Signal kann dort der Gradient nicht deutlich gesehen werden, davon abgesehen gibt es eine gute qualitative Übereinstimmung.

Abb. 5.11f zeigt die experimentelle DLIT Aufnahme in Vorwärtsrichtung (4 V). Auch hier sind die beiden Zellen wieder als flächiges Signal zu sehen. In Verbindung mit der lateral homogenen Spannung aus der ELI Messung lässt sich auf eine homogene Ladungsträgerinjektion in die Aktivschicht schließen. Die Wärmeentwicklung über, unter und zwischen den Zellen lässt sich, obgleich ihrer lokalen Unschärfe, eindeutig der P2-Strukturierung zuordnen. Diese Zuordnung ist möglich, da die einzelnen Strukturierungen jeweils 1 mm auseinander liegen, ihre Breite ist jedoch durch die Laserstrukturierung gegeben und ist deutlich kleiner (P1,P3: ca. 40 μm , P2: ca. 270 μm). Der Widerstand dieser Verschaltung ist offensichtlich zu groß und führt zu thermischen Verlusten. Der weiterhin zu sehende einzelne erwärmte Punkt im linken oberen Bereich, ist entweder ein häufig auftretender kleiner Kurzschluss oder eine hochohmige Kontaktierungsstelle außerhalb des relevanten Bereichs, da in diesem Bereich die Kontaktklemme angebracht ist. Dieser Beitrag spielt für qualitative Auswertungen keine wesentliche Rolle, könnte aber hier der Grund für den geringen Beitrag der oberen P2-Strukturierung sein, im Vergleich zu den beiden anderen P2

Strukturierungen.

Das in Abb. 5.11d dargestellte simulierte DLIT Signal zeigt die vollflächigen Signale beider Zellen mit einem Signalgradienten, der im Experiment aufgrund der thermischen Auflösung nicht zu sehen ist. Die Wärmeverluste an den P2-Strukturierungen, wie sie in Abb. 5.11f zu sehen sind, wurden durch die Simulation in Abb. 5.11d nicht reproduziert. Diese Wärmeverluste an einer unzureichend gut leitenden P2-Strukturierung waren nicht Gegenstand dieses qualitativen Vergleiches und wurden daher nicht in den Vergleich mit eingebracht. Das Verfahren ist jedoch durch Wahl geeigneter Serien- und Parallelwiderstände in den Mikrodioden der P2-Strukturierung in der Lage diesen Aspekt abzudecken. Abb. 5.11b und Abb. 5.11e zeigen eine derartige Simulation mit $R_s = R_p = 4 \cdot 10^{-5} \Omega$ in den entsprechenden P2 Mikrodioden. Es zeigt sich die lineare Wärmequelle zwischen den beiden Zellen in P2 und ein deutlich flacherer Gradient in den beiden Zellen. Das deckt sich sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen in Abb. 5.11c und Abb. 5.11f, wobei in den ELI Messungen ein leicht flacherer Gradient im Signal zu erkennen ist.

Für den weiteren Vergleich der Strukturierungsdefekte, wurde auf das Einbeziehen etwaiger weiterer parasitärer Widerstände, wie die gezeigte hochohmige P2-Strukturierung, verzichtet. Dies dient der besseren Darstellung des Defektes, hat aber dadurch vor allem Einfluss auf die Ausgeprägtheit des Signales und deren Gradienten. Daraus ergeben sich die in den vergleichenden Darstellungen zwischen Simulation und Experiment zeigenden Kontrastunterschiede.

Abb. 5.12 zeigt das elektrische Potential in der Frontelektrode (schwarz) und der Rückelektrode (rot) bezogen auf den Rückkontaktanschluss der Zelle 2. Dabei zeigt sich deutlich der weitgehende Äquipotentialcharakter der Rückelektrode durch ihren niedrigen Flächenwiderstand (rote Flächen) und ein leichter Potentialgradient im Frontkontakt mit höherem Flächenwiderstand (schwarze Flächen). Die P1-Strukturierung bedingt als Isolierung den Sprung im Potential des Frontkontaktes bei $x \approx 40$ sowie die P3-Strukturierung den Potentialsprung im Rückkontakt bei $x \approx 60$ ermöglicht. Durch die P2-Strukturierung ergibt sich das gleiche Potential im Front- und Rückkontakt bei $x \approx 50$.

Der aus der Spannungsverteilung resultierenden Stromfluss in den Elektroden ist in Abb. 5.13 dargestellt, die technische Stromrichtung wird dabei durch normierte Pfeile an ihrer Basis dargestellt, ihr Betrag ist in einer Falschfarbendarstellung codiert. Dabei zeigt sich eine ungestörte parallele Stromflussrichtung über das gesamte Bauteil. Der Gesamtstrom, der von oben in den Frontkontakt der ersten Zelle

injiziert wird, nimmt nach unten hin ab. Er fließt durch die Aktivschicht in den Rückkontakt, in dem er sich dadurch nach unten hin akkumuliert. In der Modulmitte sind Rückkontakt der ersten Zelle und Frontkontakt der zweiten Zelle durch die P2-Strukturierung leitend miteinander verbunden, wodurch der elektrische Strom in den Frontkontakt der zweiten Zelle fließt. Hier folgt der Stromfluss dem entsprechenden Pfad wie in Zelle 1 und verlässt das Modul durch das untere Ende des Rückkontakts.

P1 schneidet P2

Eine möglicherweise auftretende Variante eines Strukturierungsdefekts besteht darin, dass die den Frontkontakt durchtrennende P1-Strukturierung die zellenverbindende P2-Strukturierung schneidet und damit ein Bereich geschaffen wird in dem die Strukturierung in der Reihenfolge P2-P1-P3 vorliegt (vgl. Abb. 5.14). Zur Simulation dieses Sachverhaltes werden die gleichen Parameter wie zur Simulation des Referenzmodules verwendet. Dabei wird die Lage der P1-Strukturierung entsprechend geändert, um ein Überschneiden nach ca. 2/3 der Modulbreite mit P2 zu erreichen.

Betrachtet man zunächst die experimentellen ELI Daten (Abb. 5.15b) zeigt sich, dass nur eine der beiden Zellen (Zelle 2) aktiv ist. Diese weist aber eine erhöhte Signalstärke im Vergleich zu Referenzzellen bei ähnlichen Spannungen auf. Die DLIT Messung in Abb. 5.15d zeigt die bekannten Wärmequellen an den P2-Strukturierungen oberhalb und unterhalb des Modules. Es zeigt sich eine flächige Wärmequelle im Bereich der zweiten Zelle und eine punktförmige Wärmequelle im Schnittbereich der Strukturierungen. Das Wärmesignals an der P2-Strukturierung, das nach der Referenz (vgl. Abb. 5.11f) zu erwarten wäre, ist unterdrückt.

Der Vergleich der simulierten und experimentellen Signalverläufe für ELI (vgl. Abb.

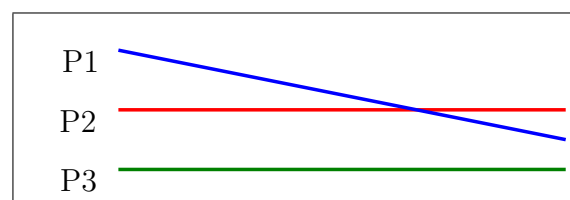
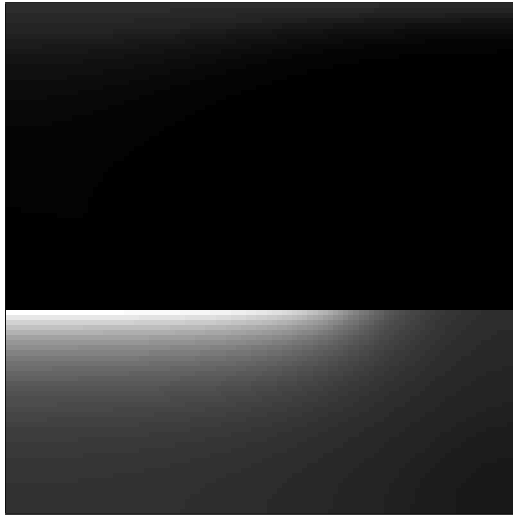
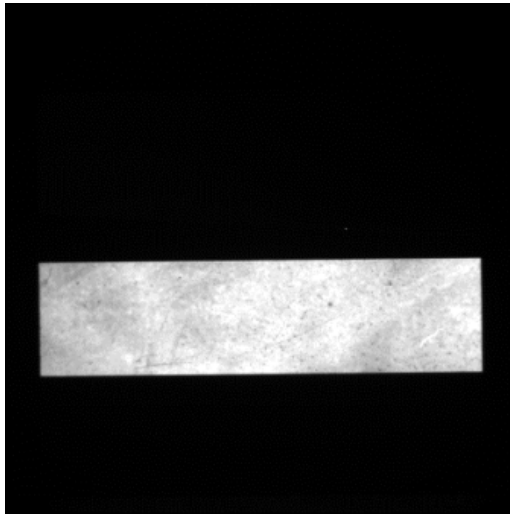


Abb. 5.14: Strukturierungsschema des Defekts (P1 schneidet P2) als Draufsicht, die Strukturierungslinie P1 laufen nicht parallel zu den beiden anderen und schneidet die Strukturierungslinie P2, aber nicht P3.



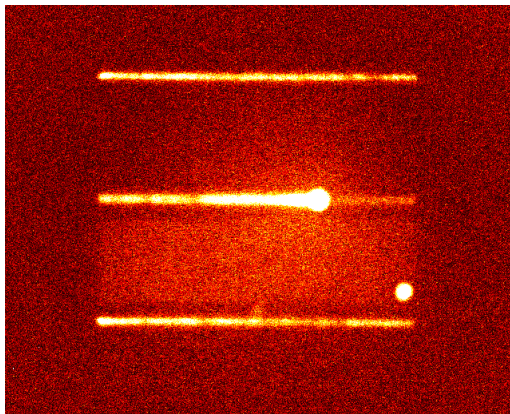
(a) ELI simuliert



(b) ELI experimentell



(c) DLIT simuliert



(d) DLIT experimentell

Abb. 5.15: Strukturierungsdefekt mit P1-Strukturierung schneidet P2-Strukturierung. Simulationen (a,c) zeigen nur die aktive Fläche des Moduls. Die Farbskalen entsprechen den in Kap. 3 eingeführten für die jeweiligen Messmethoden (ELI: weiß-grau-schwarz und LBIC: weiß-gelb-rot-schwarz für hohe bis niedrige Werte).

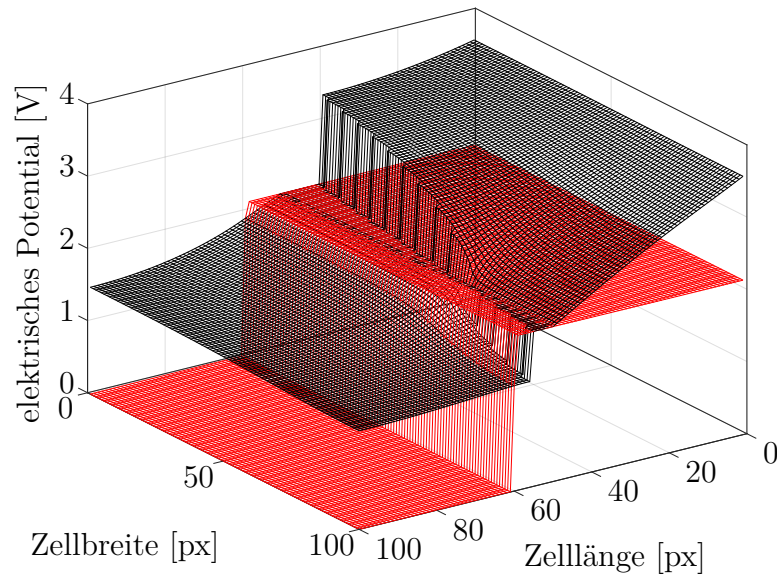


Abb. 5.16: Simuliertes elektrisches Potential an den Elektroden für P1 schneidet P2, Frontkontakt mit hohem Schichtwiderstand schwarz, Rückkontakt mit niedrigem Schichtwiderstand rot dargestellt.

5.15a und Abb. 5.15b) zeigt, dass auch in der Simulation nur eine Zelle ein ELI Signal aufweist, dieses aber sehr viel inhomogener ist als gemessen. Diese Unterschiede könnten durch einen stromabhängigen Serienwiderstandsanteil erklärt werden. Die Leitfähigkeit von organischen Halbleitern ist aufgrund der Zustandsdichten im HOMO und LUMO spannungsabhängig. Dies kommt vor allem bei höheren Spannungen und Strömen zum Tragen, die aber für schnelle und kontrastreiche Messungen in der Industrie bevorzugt werden und auch hier zum Einsatz gekommen sind. Die qualitative Aussage, dass nur die zweite Zelle ein messbares ELI Signal aufweist, zeigt sich übereinstimmend.

Der Vergleich der DLIT Signale zeigt in der Simulation eine Dominanz der Wärmequelle am Schnittpunkt der beiden Strukturierungen (vgl. Abb. 5.15d und Abb. 5.15c). Die im Experiment zu sehende Strominjektion in die zweite Zelle ist in der Simulation nur ansatzweise zu sehen.

Betrachtet man den Stromverlauf in den Elektroden (Abb. 5.17) und das elektrische Potential über und unter der Aktivschicht (Abb. 5.16) können die internen elektrischen Abläufe, die zu den gesehenen Ergebnissen führen, verstanden werden. Der Strom fließt in der Frontelektrode in Richtung des Bereiches, in dem die Strukturierung nicht korrekt vorliegt (vgl. Abb. 5.17a Zelle 1). Von dort fließt er über die

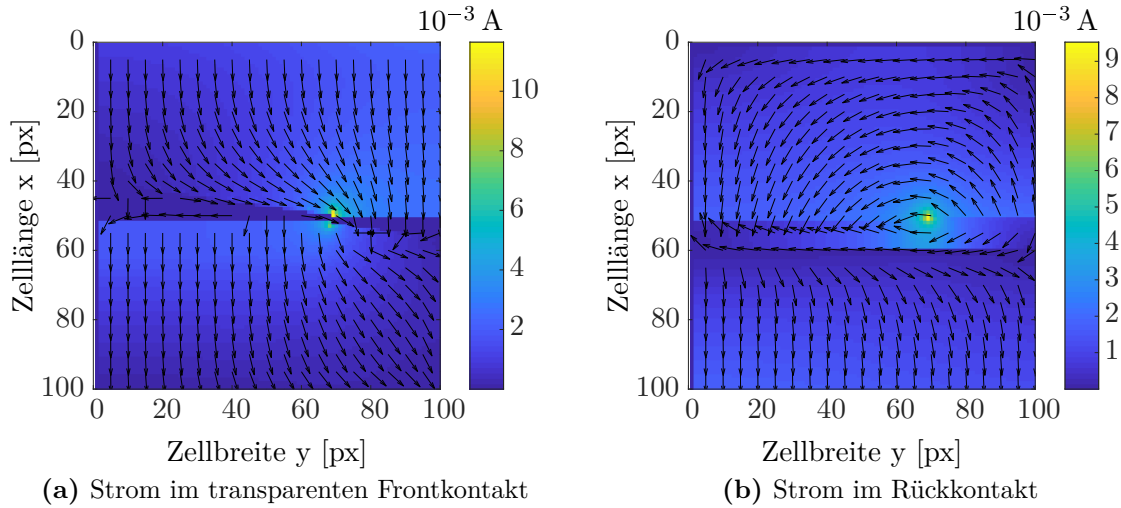


Abb. 5.17: Stromverteilung in den Elektroden, Falschfarbendarstellung repräsentiert den Betrag des fließenden Stromes im jeweiligen Kontakt, die normierten Pfeile zeigen die technische Flussrichtung an.

P2-Strukturierung aufgrund der falsch liegenden P1-Strukturierung in den Rückkontakt von Zelle 1. In diesem Rückkontakt fließt der Strom in den Bereich der korrekt liegenden Strukturierung (vgl. Abb. 5.17b Zelle 1) und dort über die P2-Strukturierung auf den Frontkontakt der Zelle 2. Dieser Pfad bietet einen nur durch den Schichtwiderstand der transparenten Elektrode (Frontkontakt) bestimmten Widerstand zur Zelle 2, im Gegensatz zum Referenzpfad, der durch die transparente Elektrode und den Widerstand der Aktivschicht bestimmt ist. Der Rückkontakt mit seinem niedrigen Flächenwiderstand bildet in guter Näherung eine Äquipotentialfläche. Extremal wird der Widerstand an der Stelle, an der sich P1 und P2 schneiden, wodurch die dort auftretenden hohen Stromdichten zu erklären sind. Durch die vollkommen intakte P3-Strukturierung ist eine Überbrückung der Zelle 2 nicht vorhanden und diese Zelle unterscheidet sich von der Referenzzelle nur durch eine nicht homogene Injektion des Stromes am oberen Ende sowie einer höheren Spannung im Bereich der ungestörten Strukturierung. Daher kann an dieser Zelle ein vergleichbares Verhalten wie an der Referenz beobachtet werden.

P3 schneidet P2

Eine weitere möglicherweise auftretende Variante eines Strukturierungsdefekts besteht darin, dass die den Rückkontakt durchtrennende P3-Strukturierung die zellenverbindende P2-Strukturierung schneidet und damit ein Bereich geschaffen wird

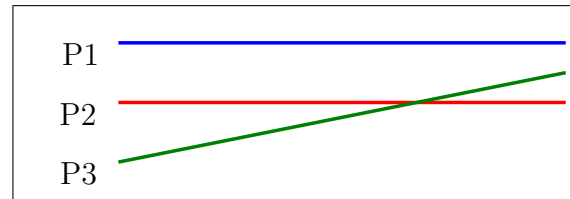


Abb. 5.18: Strukturierungsschema des Defekts (*P3 schneidet P2*) als Draufsicht. Die Strukturierungslinie *P3* läuft nicht parallel zu den beiden anderen und schneidet die Strukturierungslinie *P2*, aber nicht *P1*.

in dem die Strukturierung in der Reihenfolge P1-P3-P2 vorliegt (vgl. Abb. 5.18). Zur Simulation dieses Sachverhaltes werden die gleichen Parameter wie zur Simulation des Referenzmoduls verwendet, dabei wird die Lage der P3-Strukturierung entsprechend geändert, um ein Überschneiden nach ca. $\frac{2}{3}$ der Modulbreite mit P2 zu erreichen.

Betrachtet man zunächst die experimentellen ELI Daten (Abb. 5.19b) zeigt sich, dass nur eine der beiden Zellen (Zelle 1) aktiv ist. Der Vergleich der simulierten und experimentellen Signalverläufe für ELI (vgl. Abb. 5.19b und Abb. 5.19a) zeigt, dass auch in der Simulation nur die Zelle 1 ein ELI Signal aufweist. Die DLIT Messung in Abb. 5.19d zeigt die bekannten Wärmequellen an den P2-Strukturierungen oberhalb und unterhalb des Moduls. Es zeigt sich eine flächige Wärmequelle im Bereich der ersten Zelle und eine punktförmige Wärmequelle im Schnittbereich der Strukturierungen sowie eine Unterdrückung des Wärmesignals an der P2-Strukturierung zwischen den Zellen, die von der Referenz (vgl. Abb. 5.11f) her zu erwarten wäre. Der Vergleich der DLIT Signale zeigt in der Simulation eine Dominanz der Wärmequelle am Schnittpunkt der beiden Strukturierungen (vgl. Abb. 5.19d und Abb. 5.19c). Die im Experiment zu sehende Strominjektion in die Zelle 1 ist in der Simulation nur ansatzweise zu sehen.

Betrachtet man den Stromverlauf in den Elektroden (Abb. 5.21) und das elektrische Potential über und unter der Aktivschicht (Abb. 5.20) können die internen elektrischen Abläufe die zu den gesehenen Ergebnissen führen, verstanden werden. Der Strom verläuft in der Frontelektrode der Zelle 1 homogen und wird vergleichbar mit der Referenzzelle in die Aktivschicht injiziert (vgl. Abb. 5.21a Zelle 1). Der anschließende Stromfluss in der Rückelektrode ist in Richtung Kreuzungspunkt der P3- und P2-Strukturierung gerichtet (vgl. Abb. 5.21b Zelle 1). Im falsch strukturierten Bereich mit P1-P3-P2 ist es aufgrund der Unterbrechung in der Rückelektrode von Zelle 1 nicht möglich, dass der Strom in die Zelle 2 fließt. Der Strom wird statt-

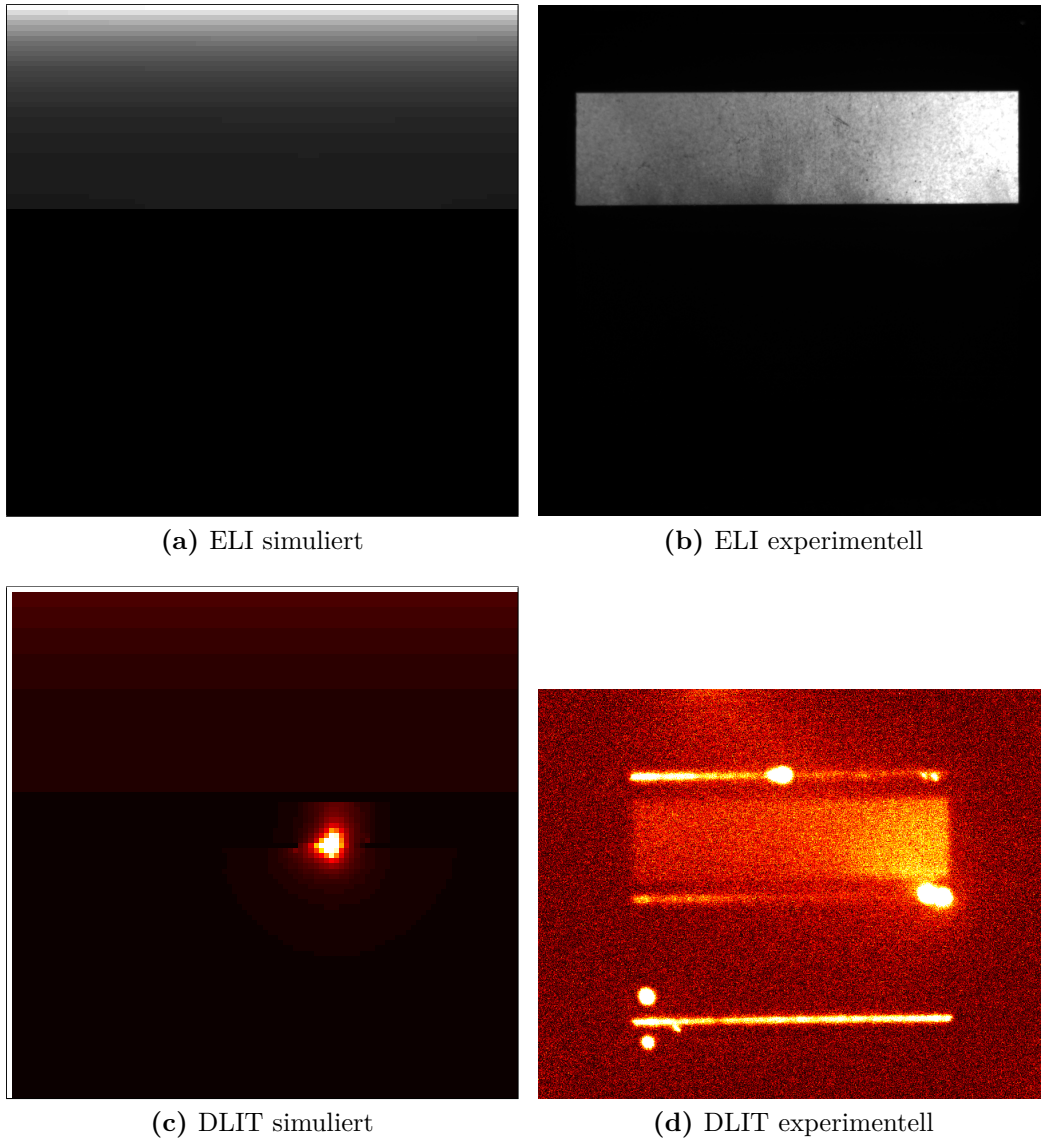


Abb. 5.19: Strukturierungsdefekt mit $P3$ -Strukturierung schneidet $P2$ -Strukturierung, Simulationen (a,c) zeigen nur die aktive Fläche des Moduls. Die Farbskalen entsprechen den in Kap. 3 eingeführten für die jeweiligen Messmethoden (ELI: weiß-grau-schwarz und LBIC: weiß-gelb-rot-schwarz für hohe bis niedrige Werte).

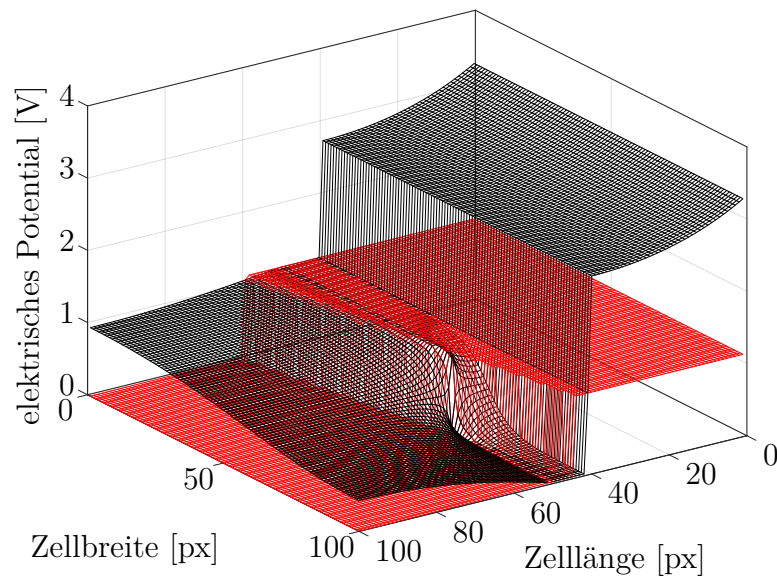


Abb. 5.20: Simuliertes elektrisches Potential an den Elektroden, Frontkontakt mit hohem Schichtwiderstand schwarz, Rückkontakt mit niedrigem Schichtwiderstand rot dargestellt.

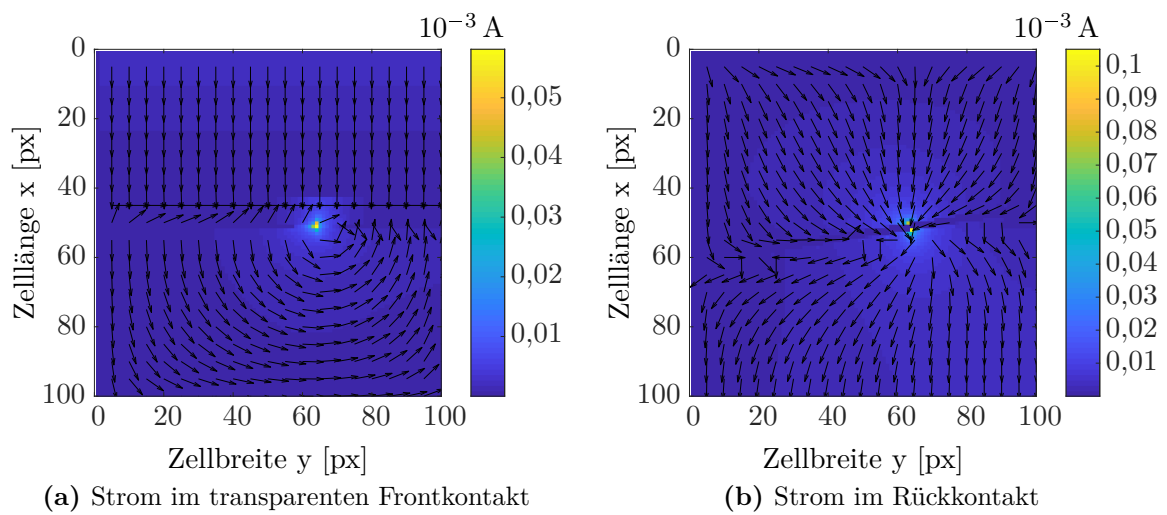


Abb. 5.21: Stromverteilung in den Elektroden, Falschfarbendarstellung repräsentiert den Betrag des fließenden Stromes im jeweiligen Kontakt, die normierten Pfeile zeigen die technische Flussrichtung an.

dessen in den korrekt strukturierten Bereich getrieben und erreicht dort für P2 die Frontelektrode von Zelle 2. In dieser Zelle ist nun aber der Front- und Rückkontakt im Defektbereich direkt miteinander verbunden, sodass der Großteil des Strom im Frontkontakt direkt zur P2-Strukturierung in diesem Bereich fließt und über diese in den Rückkontakt der Zelle 2 gelangt, ohne in die Aktivschicht von Zelle 2 injiziert worden zu sein. Im Rückkontakt wird der Strom dann über den externen Kontakt abgeführt. Dieser Pfad bietet einen nur durch den Schichtwiderstand der transparenten Elektrode (Frontkontakt) bestimmten Widerstand in Zelle 2, im Gegensatz zum Referenzpfad, der durch die transparente Elektrode und den Widerstand der Aktivschicht bestimmt ist. Extremal wird der Widerstand an der Stelle, an der sich P3 und P2 schneiden, wodurch die dort auftretenden hohen Stromdichten zu erklären sind. Durch die vollkommen intakte P1-Strukturierung ist eine Überbrückung der Zelle 1 nicht vorhanden und diese Zelle unterscheidet sich von der Referenzzelle nur durch eine nicht homogene Stromverteilung im Rückkontakt, der aber mit seinem niedrigen Flächenwiderstand keinen Einfluss auf die Spannungsverteilung in Zelle 1 hat (vgl. Abb. 5.20 Zelle 1).

5.5 Zusammenfassung

Zunächst zeigt sich, dass durch die 2D-MDM Simulationen eine simultane Beschreibung der Messsignale von bildgebender Elektrolumineszenz (ELI), lichtinduzierter Stromkartografierung (LBIC) und strominduzierten Lock-in Wärmebildern (DLIT) möglich ist. Die Betrachtung der untersuchten Defekte in Zellen und der Strukturierungsdefekte an Modulen zeigt auf, wie durch die vergleichende Betrachtung von Simulation und Experiment Rückschlüsse auf die elektrischen Ursachen gezogen werden können. Dadurch bietet die Simulation z.B. die Möglichkeit, Einflüsse auf die PCE in Abhängigkeit der Lage von Defekten oder des Schichtwiderstandes der Elektroden zu untersuchen. Derartige lageabhängige Untersuchungen wurden von Fecher et al. [92] durchgeführt und deren Ergebnisse konnten mit dem MDM reproduziert werden.

Das einfach äquidistant und rechteckig aufgebaute elektrische Netzwerk bietet den Vorteil, leicht modifizierbar und mit verhältnismäßig geringem Rechenaufwand verbunden zu sein. Nachteile zeigen sich vor allem in der Auflösung der lateralen Ergebnisse im Bereich der Defekte.

Durch Weiterentwicklung der Simulation in Verbindung mit Parametern, die die je-

weiligen Proben geeignet repräsentieren, ist es möglich, den direkten quantitativen Einfluss eines Defekts auf die Funktionsweise einer Solarzelle zu ermitteln. Es lässt sich beispielsweise die PCE in Abhängigkeit der Stärke und Lage eines Kurzschlusses oder der Einfluss von *dark spots* auf die PCE simulieren.

Zurückkommend auf die Messungen der *dark spots* kann an experimentellen Daten (Abb. 5.7) eine deutliche Abweichung des Signalverhaltens von ELI und LBIC beobachtet werden. Der Einbruch des ELI Signales erfolgt deutlich schärfer als der des LBIC Signales. Dadurch ergibt sich ein Bereich, in dem nahezu kein ELI Signal, aber noch ein deutliches LBIC Signal zu messen ist. Geht man von einer sprunghaften Änderung des Serienwiderstandes R_s zu einer graduellen Änderung über, wird deutlich, dass das ELI Signal deutlich empfindlicher auf Änderungen von R_s reagiert als das LBIC Signal.

Theoretische Überlegungen legen nahe, dass ein Unterschied zwischen Injektion von Ladungsträgern, wie diese bei ELI Messungen durch die extern angelegte Spannung auftritt, und Extraktion von Ladungsträgern, die bei LBIC durch das Licht in der Aktivschicht frei werden und abgeführt werden müssen, bestehen kann. Diese sollen im Folgenden ausgeführt werden und es soll die Frage geklärt werden, inwieweit dieser Unterschied zur Charakterisierung einer Probe verwendet werden kann.

6 Kombination komplementärer bildgebender Verfahren

Kapitel 4 hat gezeigt, dass ELI die Möglichkeit bietet, die vom Serienwiderstand abhängigen *dark spots* zu untersuchen. Im weiteren Verlauf wurde deutlich, dass die Messsignale von ELI und LBIC an *dark spots* ähnliche Merkmale zeigen, sich aber im Signalverlauf über einen *dark spot* hinweg unterscheiden. Dieser unterschiedliche Verlauf wurde in Kapitel 5 näher betrachtet und der sich ändernde Serienwiderstand als Ursache herausgearbeitet. Dazu wurden elektrische Schaltkreissimulationen zur Simulation der Messsignale beider Methoden herangezogen.

Dieser Abschnitt geht einen Schritt weiter und soll sich mit der Frage beschäftigen, inwieweit durch eine kombinierte Auswertung der beiden Messmethoden ELI und LBIC Rückschlüsse auf die elektrischen Parameter der Solarzelle möglich sind. Dabei wird zunächst auf die aus der Literatur bereits bekannten Kombinationen von bildgebenden Verfahren eingegangen. Anschließend wird auf Grundlage eines vereinfachten Ersatzschaltbildes, welches aus dem in Abschnitt 3.3 eingeführten abgeleitet wurde, ein Modell aufgestellt. Dieses Modell ermöglicht die Ermittlung des lokalen Serienwiderstandes und des lokalen Parallelwiderstandes. Das Modell wird an experimentellen Daten getestet und abschließend wird das Erweiterungspotential dieser Methode diskutiert.

6.1 Kombinierte Auswertungen bildgebender Methoden aus der Literatur

2007 begannen Trupke et al. [96] aus der Auswertung von zwei Photolumineszenzbildern lateral aufgelöste Aussagen über den Serienwiderstand in Si-Solarzellen zu machen. Hinken et al. [97] verwendeten dazu spannungsabhängige bildgebende Elektrolumineszenz und konnten über die gemessene Intensität und deren spannungsabhängige Änderung den Serienwiderstand berechnen. Im gleichen Jahr veröffentlich-

ten auch Ramspeck et al. [98] eine Arbeit, in der sie bildgebende Elektrolumineszenz und strominduzierte Lock-in Wärmebilder zur lateralen Bestimmung der Rekombinationsströme während der DLIT Messung und der Serienwiderstände kombinierten. Kampwerth et al. [99] stellten 2008 eine Methode vor, in der der Serienwiderstand unabhängig von einer, bis dahin immer nötig gewesenenen, Diodenspannungskalibrierung ist. Das wurde dadurch erreicht, dass zwei unterschiedliche Arbeitspunkte der Zelle durch Einstellen einer passenden externen Spannung zu einer gewissen Bestrahlungsintensität gewählt wurden. Diese Arbeitspunkte zeichnen sich dadurch aus, dass sie die gleiche Photolumineszenzintensität aufweisen. 2010 untersuchten Glatthaar et al. [100] die spannungsabhängige Photolumineszenz im Vergleich von Netzwerksimulationen und entkoppelten Mikrodioden. Sie nutzten die spannungsabhängige Photolumineszenz auch zur Bestimmung lateral aufgelöster Serienwiderstands- und Diodensättigungsstromdichtebilder [101]. Durch Erhöhung der Anzahl der ausgewerteten Photolumineszenzbilder auf fünf, wurden von Shen et al. [102] weitere örtlich aufgelösten Parameter miteinbezogen. Dabei wurde die lokale Spannung, Stromdichte, Leistungsdichte, Effizienz, Serienwiderstand, Füllfaktor sowie die Sättigungsstromdichten für ein Zwei-Dioden-Modell extrahiert. Breitenstein et al. [103] kombinierten 2015 DLIT und ELI, um die Qualität der erhaltenen Serienwiderstandsbilder zu verbessern. 2017 wurde von Song et al. [104] Lock-in basierte bildgebende Photolumineszenz eingesetzt, um die Qualität der erhaltenen Serienwiderstandsbilder in Si Solarzellen weiter zu verbessern. Kürzlich kombinierten Fruehauf et al. [105] mehrere Messmethoden, darunter DLIT, ELI und bildgebende Photolumineszenz, mit Netzwerksimulationen, um örtlich aufgelöste Aussagen über Diodenparameter und Widerstände bei Si-Solarzellen zu machen.

Die vorangegangenen Untersuchungen fanden alle auf Si-basierten Solarzellen statt. Die Messungen erweisen sich aber auch für organische Solarzellen als aussagekräftig. So wurden von Seeland et al. [90] 2012 zunächst eindimensionale Fits für eine elektrische Parameterextraktion an organischen defektfreien Zellen gemacht. 2015 wurden dann zweidimensionale entkoppelte Diodenmodelle zum Aufzeigen von Phasenseparation herangezogen und mit spektral selektiven ELI Messungen bestätigt[41]. Diese großdomänige Phasenseparation in der Aktivschicht wurde dann auch zusammen mit Kästner et al. [106] durch eine qualitative Kombination von ELI und LBIC aufgezeigt. Vor Kurzem wurden von Gruber et al. [107] LBIC Messungen an organischen Solarzellen mit Metallgittern als transparente Elektrode durchgeführt. Diese Messungen wurde mit FEM Simulationen ergänzt, basierend auf einem Ein-Dioden-

Ersatzschaltbild.

Ein Großteil von Degradationseffekten vor allem in organischer Elektronik hängen mit lateralen Änderungen des Parallelwiderstands und des Serienwiderstandes zusammen. Im Allgemeinen wird aber der lokalen Bestimmung des Parallelwiderstandes bei organischen Solarzellen kaum Rechnung getragen. Daher soll im Folgenden die Möglichkeit untersucht werden inwieweit eine simultane Bestimmung des Serienwiderstandes und des Parallelwiderstandes durch die kombinierte Auswertung von ELI und LBIC möglich ist.

6.2 Theoretische Herleitung einer analytischen Lösung

Bei der Untersuchung von Delaminationseffekten, hier im Speziellen Elektrodenkorrosion bzw. Elektrodenoxidation, an organischen Solarzellen ist ein Unterschied des qualitativen Verlaufes von ELI Signal und LBIC Signal festgestellt worden (vgl. Abb. 4.14). Dabei zeigt sich, dass das ELI Signal eine deutlich schärfere Kante beim Übergang von hohem zu niedrigerem bzw. keinem Signal zeigt als das LBIC Signal. Beim LBIC Signal ist der Gradient des Signalverlauf deutlich geringer und es lässt sich ein Signal detektieren in einem Bereich, in dem kein ELI Signal mehr zu detektieren ist. Es liegt also ein Ungleichgewicht zwischen Injektion und Extraktion des elektrischen Stromes in bzw. aus der Aktivschicht vor. Als eine Ursache dafür konnte durch Simulation in Abschnitt 5 der lokale Serienwiderstand identifiziert werden. In Abschnitt 5.3.3 konnte gezeigt werden, dass auch Änderungen des Parallelwiderstandes R_p , in Verbindung mit Änderungen des Serienwiderstandes R_s , einen deutlichen Einfluss auf das ELI und LBIC Signal haben können. Damit sind beide Methoden zusammen sensitiv auf den lokalen Serienwiderstand und den lokalen Parallelwiderstand. Durch eine kombinierte Auswertung beider Messsignale sollte daher eine Berechnung der einzelnen Größen (R_s , R_p) möglich sein.

Zur Modellierung wird nun ein vereinfachtes 2D-MDM herangezogen (vgl. Abb. 6.1a), dabei werden die flächigen Widerstände der Elektroden für jedes Pixel separat betrachtet und in den Serienwiderstand R_s additiv integriert. Das entkoppelt die einzelnen Pixel voneinander und erlaubt im weiteren Verlauf eine lokale Invertierung der zugehörigen Bestimmungsgleichungen. Die einzelnen Pixel sind nun direkt mit den äußeren Kontakten verbunden und können unabhängig voneinander betrachtet werden. Die Einflüsse der Querleitfähigkeit der Elektroden wie z. B. das Abschirmen

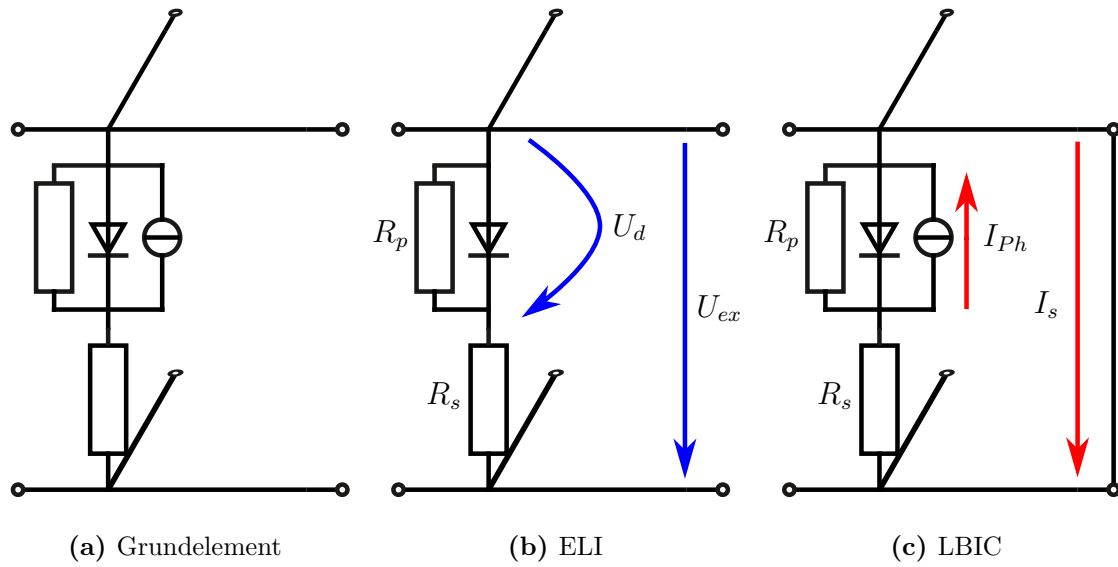


Abb. 6.1: Aufbau des vereinfachten 2D-MDM mit entkoppelten Pixeln

von Kurzschlüssen werden explizit im Serienwiderstand berücksichtigt, um eine adäquate Beschreibung zu gewährleisten. Eine gegenseitige Beeinflussung benachbarter Pixel bleibt jedoch unberührt.

Bildgebende Elektrolumineszenz

Wird zunächst die ELI Modellierung betrachtet, ergibt sich für jedes individuelle Pixel ein Ersatzschaltbild nach Abb. 6.1b. Hierbei entfällt die Stromquelle, da keine äußere Bestrahlung mit Licht vorliegt, und der Arbeitspunkt der Zelle wird durch die äußere Spannung U_{ex} vorgegeben. Eine Spannungsbetrachtung mit Hilfe der Kirchhoffschen Regel führt zu folgender Beziehung:

$$0 = \left(\frac{R_s}{R_p} + 1 \right) \cdot U_d + R_s \cdot I_0 \left[\exp \left(\frac{U_d}{nU_{th}} \right) - 1 \right] - U_{ex} \quad (6.1)$$

wobei der Serienwiderstand R_s , der Parallelwiderstand R_p , die Diodenspannung U_d , der Sättigungsstrom I_0 , der Diodenidealitätsfaktor n , die thermische Spannung U_{th} sowie die extern angelegte Spannung U_{ex} in Beziehung gebracht werden. Da, wie sich in der anschließenden LBIC Betrachtung zeigt, der Parallelwiderstand in den

Bestimmungsgleichungen beider Messmethoden (Gl. 6.1 und Gl. 6.9) nur in der Form $\frac{R_s}{R_p} + 1$ auftritt, wird dieser Ausdruck durch:

$$\beta := \frac{R_s}{R_p} + 1 \quad (6.2)$$

substituiert. Damit lässt sich Gl. 6.1 schreiben als:

$$0 = \beta \cdot U_d + R_s \cdot I_0 \left[\exp \left(\frac{U_d}{nU_{th}} \right) - 1 \right] - U_{ex} \quad (6.3)$$

Wie in Abschnitt 3.3.1 gezeigt wurde, ist die Diodenspannung U_d direkt mit dem ELI Signal verknüpft, d.h. eine Erniedrigung der Spannung hat einen Signaleinbruch zur Folge. Da die externe Spannung U_{ex} für alle Pixel die selbe ist ($dU_{ex} = 0$), lässt sich unter der Annahme, dass Sättigungsstrom I_0 , Idealitätsfaktor n und thermische Spannung U_{th} konstant bleiben, ein Zusammenhang zur Beschreibung der ELI Signaländerung ableiten. Dazu wird das totale Differential von Gl. 6.3 betrachtet:

$$0 = \left\{ \beta + \frac{R_s}{nU_{th}} \cdot I_0 \left[\exp \left(\frac{U_d}{nU_{th}} \right) - 1 \right] \right\} \cdot dU_d + I_0 \left[\exp \left(\frac{U_d}{nU_{th}} \right) - 1 \right] \cdot dR_s + U_d \cdot d\beta - dU_{ex} \quad (6.4)$$

Im Grenzfall einer perfekten Zelle gilt: geringer Kontakt- und Serienwiderstand $R_s \rightarrow 0$ sowie keine Leckströme, woraus ein geringer paralleler Leitwert bzw. $R_p \rightarrow \infty$ folgt. Damit ergibt sich für eine perfekte Zelle der nachstehende Zusammenhang:

$$\lim_{R_s \rightarrow 0, \beta \rightarrow 1} \left\{ \beta + \frac{R_s}{nU_{th}} \cdot I_0 \left[\exp \left(\frac{U_d}{nU_{th}} \right) - 1 \right] \right\} = 1 \quad (6.5)$$

und damit

$$0 = 1 \cdot dU_d + I_0 \left[\exp \left(\frac{U_d}{nU_{th}} \right) - 1 \right] \cdot dR_s + U_d \cdot d\beta \quad (6.6)$$

Eine Änderung der Diodenspannung dU_d lässt sich durch eine Änderung des Serienwiderstandes dR_s oder eine Änderung von β erreichen. Eine Änderung von $\beta = \frac{R_s}{R_p} + 1$ ist bei geringen Abweichungen vom Idealbauteil zunächst vernachlässigbar.

$$d\beta = \frac{1}{R_p} dR_s + \frac{R_s}{R_p^2} dR_p \quad (6.7)$$

$$\lim_{R_s \rightarrow 0, R_p \rightarrow \infty} d\beta = 0 \cdot dR_s + 0 \cdot dR_p$$

Dies lässt nur noch den direkten Einfluss einer Änderung im Serienwiderstand dR_s als Ursache einer Diodenspannungsänderung dU_d zu. Da das ELI Signal Φ exponentiell von der Diodenspannung U_d abhängt, ergibt sich eine hohe Sensibilität des ELI Signales auf den Serienwiderstand R_s . Das bestätigt die anfängliche Hypothese.

Wird Gl. 6.3 direkt nach der Diodenspannung U_d aufgelöst, lässt sich diese mit der Lambert-W-Funktion (W_0) folgendermaßen darstellen¹⁷:

$$U_d = \frac{I_0 R_s}{\beta} + \frac{U_{ex}}{\beta} - nU_{th} W_0 \left[\frac{I_0 R_s}{\beta n U_{th}} \exp \left(\frac{I_0 R_s + U_{ex}}{\beta n U_{th}} \right) \right]. \quad (6.8)$$

In Abhängigkeit der einzelnen Parameter lässt sich damit das ELI Signal nach Gl. 3.13 simulieren.

Lichtinduzierte Stromkartografierung

Eine äquivalente Betrachtung kann auch für die LBIC Methode durchgeführt werden. In Abb. 6.1c ist das entsprechende Ersatzschaltbild dargestellt. Hierbei sind zur Messung des LBIC Stromes I_s die äußeren Kontakte miteinander verbunden. Der Arbeitspunkt der LBIC Messung wird damit auf 0 V gesetzt, damit entspricht I_s dem Kurzschlussstromes I_{SC} . Die in diesem Fall erhaltene Bestimmungsgleichung lautet:

$$0 = \left(\frac{R_s}{R_p} + 1 \right) \cdot I_s + I_0 \left[\exp \left(\frac{I_s \cdot R_s}{n U_{th}} \right) - 1 \right] - I_{Ph} \quad (6.9)$$

$$0 = \beta \cdot I_s + I_0 \left[\exp \left(\frac{I_s \cdot R_s}{n U_{th}} \right) - 1 \right] - I_{Ph} \quad (6.10)$$

¹⁷Umstellung erfolgte mit Hilfe von Wolfram Mathematica

mit dem Kurzschlussstrom I_s , dem Photostrom I_{Ph} und den zu Gl. 6.1 identischen Parametern des Serienwiderstand R_s , des Parallelwiderstandes R_p , des Sättigungsstromes I_0 , des Diodenidealitätsfaktors n sowie der thermischen Spannung U_{th} und $\beta = \frac{R_s}{R_p} + 1$. In diesem Fall kann durch die selben Annahmen wie im Falle von ELI (konstant halten des Sättigungsstrom I_0 , der Idealitätsfaktor n und der thermische Spannung U_{th}) sowie der experimentell für alle Pixel konstant angenommene Photostrom I_{Ph} , Gl. 6.14 als totales Differential abgeleitet werden:

$$0 = \underbrace{\left\{ \beta + \frac{R_s}{nU_{th}} \cdot I_0 \left[\exp \left(\frac{I_s R_s}{nU_{th}} \right) - 1 \right] \right\}}_{=:A} \cdot dI_s + \underbrace{\frac{I_s}{nU_{th}} \cdot I_0 \left[\exp \left(\frac{I_s R_s}{nU_{th}} \right) - 1 \right]}_{=:B} \cdot dR_s + I_s \cdot d\beta - dI_{Ph} \quad (6.11)$$

$$\lim_{R_s \rightarrow 0, \beta \rightarrow 1} A = 1 \quad (6.12)$$

$$\lim_{R_s \rightarrow 0, \beta \rightarrow 1} B = 0 \quad (6.13)$$

Damit folgt aus dem totalen Differenzial (mit $dI_{Ph} = 0$):

$$\begin{aligned} 0 &= 1 \cdot dI_s & + 0 \cdot dR_s + I_s \cdot d\beta \\ 0 &= dI_s & + I_s \cdot d\beta \end{aligned} \quad (6.14)$$

Eine Änderung des Kurzschlussstromes dI_s lässt sich ausschließlich durch eine Änderung in β erklären, insbesondere haben damit kleine Änderungen des Serienwiderstandes R_s bei „guten“ Zellen zunächst keinen Einfluss auf das Messsignal der LBIC Messung.

Wird in diesem Fall, entsprechend wie bei ELI, wieder die Gl. 6.10 direkt nach dem Kurzschlussstrom I_s umgeformt, ergibt sich mit der Lambert-W-Funktion (W_0) ein Ausdruck für den Kurzschlussstrom:

$$I_s = \frac{I_0}{\beta} + \frac{I_{ph}}{\beta} - \frac{nU_{th}}{R_s} W_0 \left[\frac{I_0 R_s}{\beta nU_{th}} \exp \left(\frac{(I_0 + I_{ph}) R_s}{\beta nU_{th}} \right) \right] \quad (6.15)$$

Dieser simuliert das LBIC Signal in Abhängigkeit der einzelnen Parameter. Abb. 6.2 zeigen theoretische Signalverläufe für ELI und LBIC, nach Gl. 3.13 und Gl. 6.15, in Abhängigkeit von R_s und $\frac{R_s}{R_p}$ (entsprechend $\beta - 1$)¹⁸ durch logarithmisch äqui-

¹⁸ β eignet sich aufgrund des Versatzes um 1 nicht für einer logarithmischen Darstellung

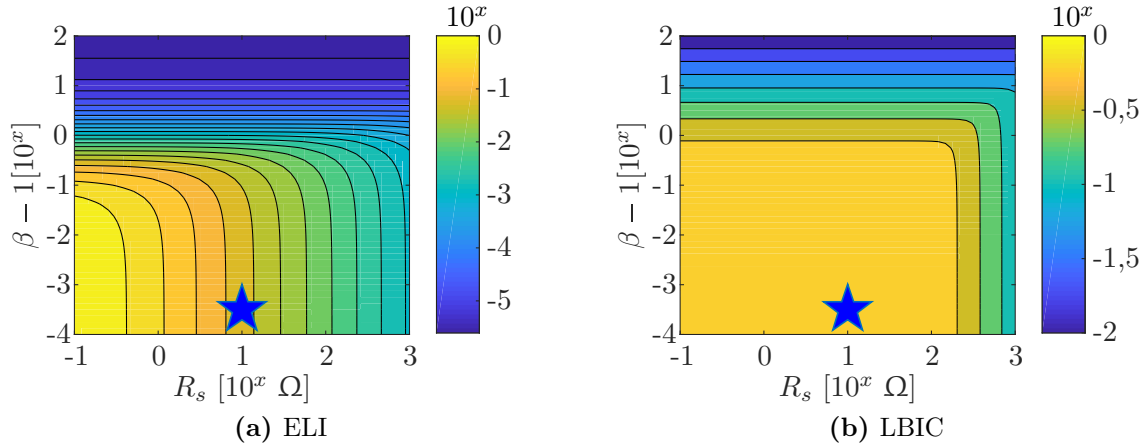


Abb. 6.2: Signal der Messmethode in Abhängigkeit des Serienwiderstandes R_s und des Widerstandsverhältnisses β , dargestellt als logarithmische Höhenlinien. Der Stern markiert die Werte einer typischen Zelle. Die Farbskala gibt die Zehnerpotenzen der dargestellten normierten Größen an.

distante Höhenlinien dargestellt. Der gekennzeichnete Punkt entspricht dabei einer typischen Zelle aus unserer Präparation. Das ELI Signal ändert sich bei Änderungen des Serienwiderstandes instantan. Das LBIC Signal hingegen ändert sich bei „guten“ Zellen zunächst bei einer Änderung des Serienwiderstandes nur wenig. Es ist eine Änderung des Widerstandsverhältnisses oder ein deutlich höherer Serienwiderstand nötig, um einen Einbruch des extrahierten Stromes (LBIC Signal) zu erreichen. Damit lassen sich die durch die Simulation in Abschnitt 5 erhaltenen Ergebnisse zur Beschreibung der experimentellen Daten bekräftigen.

Zusammenführung beider Messmethoden

Der nächste Schritt besteht darin, durch eine Invertierung der Bestimmungsgleichungen aus den ELI und LBIC Messsignalen, Rückschlüsse auf die Änderung des Serienwiderstandes R_s und Parallelwiderstandes R_p zu ziehen.

Es zeigt sich eine strukturelle Ähnlichkeit der beiden Bestimmungsgleichungen (Gl. 6.1 und Gl. 6.9). Dabei treten die experimentellen Größen U_d , U_{ex} , I_s und I_{Ph} an entsprechenden Positionen auf. Der Serienwiderstand R_s zeigt sich jedoch in Gl. 6.16

als Vorfaktor und in Gl. 6.17 im Exponenten des exponentiellen Anteils. Aus diesen Gleichungen lässt sich ein nichtlineares Gleichungssystem 2. Ordnung der Form:

$$f_1 = \beta \cdot U_d + R_s \cdot I_0 \left[\exp \left(\frac{U_d}{nU_{th}} \right) - 1 \right] - U_{ex} \quad (6.16)$$

$$f_2 = \beta \cdot I_s + I_0 \left[\exp \left(\frac{I_s \cdot R_s}{nU_{th}} \right) - 1 \right] - I_{Ph} \quad (6.17)$$

$$F((U_{ex}, I_s)^T, (R_s, \beta)^T) = 0 \quad (6.18)$$

aufstellen, welches sich in die gewünschte Form:

$$F_f((U_{ex}, I_s)^T) = (R_s, \beta)^T \quad (6.19)$$

bringen lässt. Dabei ergibt sich für den Serienwiderstand R_s und in Folge für den Parallelwiderstand R_p die folgenden Lösungen:

$$R_{s1..4} = - \frac{I_0 U_d + I_{Ph} U_d - I_s U_{ex} - I_0 n U_{th} W_{0,-1} [\arg] + e^{\frac{U_d}{nU_{th}}} I_0 n U_{th} W_{0,-1} [\arg]}{\left(e^{\frac{U_d}{nU_{th}}} - 1 \right) I_0 I_s} \quad (6.20)$$

$$\arg = \frac{-U_d}{\left(e^{\frac{U_d}{nU_{th}}} - 1 \right) n U_{th}} \exp \left[\frac{I_s U_{ex} - I_0 U_d - I_{Ph} U_d}{\left(e^{\frac{U_d}{nU_{th}}} - 1 \right) I_0 n U_{th}} \right] \quad (6.21)$$

$$\beta_{1..4} = \frac{1}{I_s} \left\{ I_{Ph} - I_0 \left[\exp \left(\frac{I_s \cdot R_{s1..4}}{nU_{th}} \right) - 1 \right] \right\} \quad (6.22)$$

$$R_{p1..4} = \frac{R_{s1..4}}{\beta_{1..4} - 1} \quad (6.23)$$

Hierbei bezeichnet W die Lambert-W-Funktion.

Werden diese Lösungen für realistische Eingangsparameter ($I_0 = 480 \text{ nA}$, $n = 2$, $U_{ex} = 0,7 \text{ V}$, $I_{Ph} = 3,7 \text{ }\mu\text{A}$) evaluiert, ergeben sich die in den Abbildungen 6.3 dargestellten Graphen. Darin sind die berechneten Werte des Serienwiderstandes R_s (a) des Parallelwiderstandes R_p (b) und des Widerstandsverhältnisses $\beta - 1$ (c) mit logarithmischen Höhenlinien dargestellt. Auf der x -Achse ist mit der Diodenspannung U_d die Abhängigkeit vom ELI Signal dargestellt und entsprechend auf der y -Achse durch den Kurzschlussstrom I_s die des LBIC Signals. Die zugrunde liegenden Gleichungen ergeben mehrere Lösungen, wobei nur eine Lösung, mit durchgehend

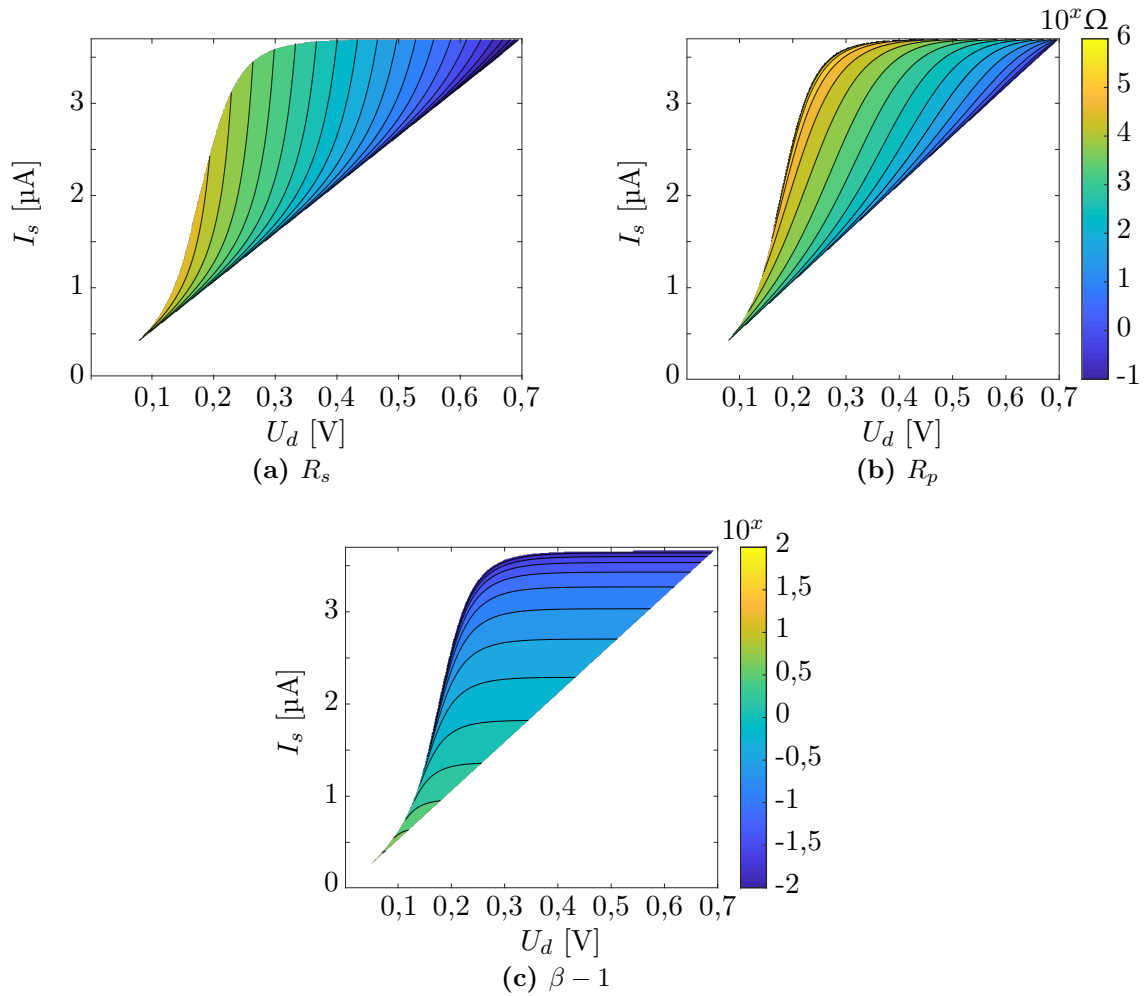


Abb. 6.3: Die zu ermittelnden Größen Serienwiderstand R_s , Parallelwiderstand R_p sowie die Größe β (vgl. Gl. 6.2) dargestellt in Abhängigkeit der „Messgrößen“ LBIC Kurzschlussstrom I_s und ELI Diodenspannung U_d , dargestellt als logarithmische Höhenlinien. Die Farbskala in (b) gilt ebenso für (a). Farbskalen geben die Zehnerpotenzen der dargestellten Größen an.

positiven Werten im relevanten Bereich, physikalisch sinnvoll ist. Diese zeigt einen weiten Bereich, in den Abbildungen weiß dargestellt, an Messpaaren von ELI und LBIC die im Experiment nicht erreicht werden können. Das Nichtvorhandensein von Werten im Bereich unter der Diagonalen zeigt, dass das relative LBIC Signal $\frac{I_s}{I_{Ph}}$ immer größer als die relative Diodenspannung $\frac{U_d}{U_{ex}}$ und somit im relevanten Bereich auch immer größer als das „relative“ ELI Signal, sein muss. Der weitere Bereich ohne physikalisch sinnvolle Werte für kleine Diodenspannungen U_d und moderate Kurzschlussströme I_s zeigt, dass es nicht möglich ist sehr kleine Diodenspannungen zu „messen“ ohne auch einen Rückgang im LBIC Signal I_s zu erhalten. Die eingezeichneten Höhenlinien machen abermals deutlich, wie sich die Abhängigkeit der dargestellten Größe von den Messparametern ableitet. In Abb. 6.3a zeigt sich für R_s eine weitgehende Unabhängigkeit vom LBIC Signal und eine starke Abhängigkeit von der Diodenspannung U_d und damit eine exponentiell stärkere Abhängigkeit vom ELI Signal selbst. Abb. 6.3c zeigt, dass β weitgehend unabhängig von der Diodenspannung U_d und damit dem ELI Signal ist, aber stark von I_s und somit dem LBIC Signal abhängt. Abb. 6.3b zeigt wie erwartet eine Kombination von (a) und (c).

6.3 Experimentelle Befunde

Um das Konzept der Abhängigkeit des ELI und LBIC Signals von den Parametern β und R_s (Serienwiderstand) zu testen, wurde der Serienwiderstand R_s gezielt geändert und dabei die Signale aufgezeichnet. Dazu wurde eine Si-Solarzelle verwendet, der ein stufenweise veränderbarer Widerstand R_s^* in Reihe geschaltet wurde. Der gesamte Serienwiderstand R_s ergibt sich nun aus der Summe des intrinsischen Serienwiderstandes $R_{s,int}$ und des Vorwiderstands:

$$R_s = R_s^* + R_{s,int} \quad (6.24)$$

Für die LBIC Messung wurde ein repräsentativer Bereich in der Aktivfläche der Zelle durch einen Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm und einer Intensität von 9 μ W bestrahlt und mit einer Schrittweite von 50 μ m gemessen. Die resultierenden Kurzschlussströme wurden anschließend gemittelt. Für die entsprechenden ELI Messungen wurde die Zelle gleichartig beschaltet. Aufgrund der flächigen Homogenität des ELI Signales wurde eine Mittelung über eine Fläche von ca. 5 mm² durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.4 dargestellt. Die hier eingezeichneten Werte für $R_{s,int}$

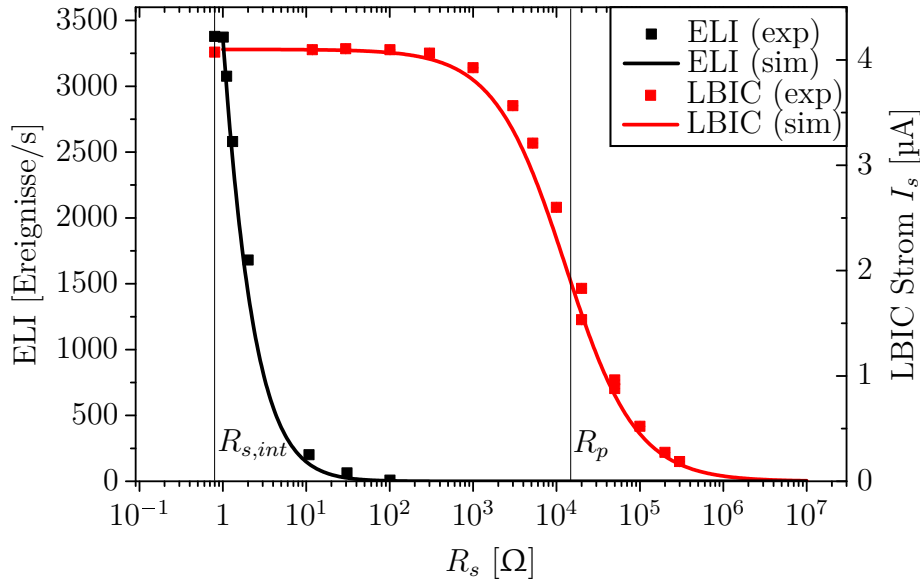


Abb. 6.4: Vergleich von ELI und LBIC Signal bei Veränderung des externen Serienwiderstandes, simulierte und experimentelle Kurven zeigen ähnliches Verhalten. Zusätzlich sind der Serienwiderstand und der Parallelwiderstand der Si-Zelle eingezeichnet, diese wurden aus der IV-Kurve extrahiert.

und R_p wurden einer Dunkel-IV-Messung der Solarzelle als Serien- bzw. Parallelwiderstand entnommen. Das ELI Signal zeigt bei Erhöhung des Serienwiderstandes R_s einen instantanen Einbruch, für eine Verdoppelung des Serienwiderstandes fällt das Signal auf die Hälfte seines Ausgangswertes ab. Damit zeigt das ELI Signal die nach Abschnitt 6.2 erwartete starke Abhängigkeit vom Serienwiderstand R_s .

Betrachtet man das LBIC Signal, zeigt sich, dass der Einbruch des Signales zu wesentlich höheren Serienwiderständen R_s verschoben ist. Eine Halbierung des Signales tritt hier erst bei ca. $1,5 \cdot 10^4 \Omega$ auf. Das entspricht dem Dunkelserienwiderstand R_p der Zelle und zeigt genau das erwartete Verhalten der Abhängigkeit von β .

Da das Experiment mit konstantem Parallelwiderstand R_p durchgeführt wurde, entspricht die Messreihe einer Höhenlinie in Abb. 6.3b, wobei mit zunehmendem Serienwiderstand R_s eine derartige Linie von hohen U_d bzw. I_s hin zu niedrigeren Werten durchwandert wird. Werden die zugehörigen Werte von Diodenspannung U_d und Kurzschlussstrom I_s bei zunehmendem Serienwiderstand R_s und konstantem Parallelwiderstand $R_p = 10^4 \Omega$ betrachtet, zeigen diese das im Experiment gemessene Verhalten. Zunächst bricht U_d ein, dies hat einen starken Einfluss auf das ELI Signal. Im weiteren Verlauf nimmt auch I_s und damit das LBIC Signal ab.

Zum Vergleich sind in Abb. 6.4 auch simulierte Signalverläufe für ELI (nach Gl. 6.8 in Verbindung mit Gl. 3.13) und LBIC (nach Gl. 6.15) dargestellt. Dabei wurde

für den Parallelwiderstand $R_s = 15 \text{ k}\Omega$, für den Photostrom $I_{Ph} = 4,1 \text{ }\mu\text{A}$ sowie für die Diode $n = 2,0$ und $I_0 = 480 \text{ nA}$ verwendet. Die beiden Simulationen reproduzieren die Messungen in Abb. 6.4 sehr gut, was das Verwenden des einfachen Ersatzschaltbildes legitimiert. Die Simulation wie auch die Messung zeigen vier wesentliche Bereiche: Im ersten Bereich bis ca. $30 \text{ }\Omega$ ist in der Simulation ein starker Rückgang des ELI Signals, bei gleichbleibender LBIC Signalstärke, zu sehen. Der zweite Bereich bis ca. $200 \text{ }\Omega$ stellt ein Intervall dar, in dem beide Signale eine Empfindlichkeit auf den Serienwiderstand R_s aufweisen. Oberhalb von $200 \text{ }\Omega$ kann noch eine Abhängigkeit im LBIC gesehen werden, was einen dritten Bereich ausmacht. Für noch größere Serienwiderstände ($R_s > 10^6 \text{ }\Omega$), sind beide Signale nicht mehr messbar und damit auch nicht mehr sensitiv auf Änderungen. In diesem Bereich sind damit auch keine Aussagen durch Auswertung der Messwerte möglich.

6.4 Erweiterungspotential und Zusammenfassung

Die Kombination von ELI und LBIC zeigt das Potential, orts aufgelöste Bestimmungen des Serienwiderstandes R_s und des Parallelwiderstandes R_p zu erlauben. Die analytische Lösung setzt dabei voraus, dass alle anderen das System beschreibenden Parameter entweder orts aufgelöst bekannt oder homogen und bekannt sind. Das betrifft die Kenngrößen Diodensättigungsstrom I_0 , Diodenidealitätsfaktor n , die Temperatur T sowie den Proportionalitätsfaktor α zwischen der Laserintensität und dem induzierten Photostrom bei LBIC, wie auch den Empfindlichkeitsfaktor C bei ELI, der das Messsignal mit dem Würfelfaktor $\exp\left(\frac{U}{U_{th}}\right)$ (vgl. Gl. 3.6) verknüpft. Diese Parameter müssen entweder durch andere Messungen ermittelt werden oder durch globale Fits an die IV-Kurve und an eine Serie von ELI Messungen angepasst werden, wie zum Beispiel an einem einfacheren Ersatzschaltbild von Seeland et al. [44, 90]. Es wurde auch die Möglichkeit untersucht, alle Parameter an eine Spannungsvariation im ELI und eine Lichtintensitätsvariation im LBIC simultan anzupassen. Dabei besteht noch Potential, die Messpunkte für möglichst aussagekräftige Parameter zu optimieren.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Die wesentlichen Erkenntnisse der Arbeit liegen vor allem in drei Bereichen. Diese Arbeit vertieft die Kenntnisse der Dynamik von *dark spots*, u. a. durch die vereinheitlichende Beschreibung des generalisierten Flächenzuwachses. Diese Arbeit zeigt, wie durch die Kombination von bildgebenden Messverfahren und elektronische Ersatzschaltkreissimulationen eine eindeutige Identifikation von Defekttypen in Solarzellen möglich ist und gibt Aufschluss über den elektronischen Ursprung. Diese Arbeit stellt dar, wie durch die kombinierte Auswertung von ELI und LBIC qualitative Aussagen über lokale elektrische Kenngrößen von Solarzellen möglich sind. Zunächst fokussiert sich die Arbeit auf die Dynamik eines von den organischen Leuchtdioden (OLED) bereits bekannten Defekttyps, die dort als *dark spots* bekannt sind. Dabei handelt es sich bei den OLEDs um Bereiche mit unterdrückter Lumineszenz. Diese treten meist als Kreise auf, die mit fortschreitender Degradation größer werden, bis sie die gesamte leuchtende Fläche überdecken. Das gleiche Phänomen tritt auch bei organischen Solarzellen auf, bei denen entsprechend runde Bereiche mit unterdrückter Energiekonversion auftreten. Durch wiederkehrende Messung bildgebender Elektrolumineszenz konnte sowohl die Dynamik einzelner *dark spots*, als auch die Dynamik der gesamten Probe untersucht werden. Die Solarzellen wurden dazu durch eine externe Spannungsquelle wie Leuchtdioden betrieben. Aufgrund der niedrigen Lumineszenz der Proben kam eine hochempfindliche Si-CCD-Kamera zum Einsatz. Die Ergebnisse der Messungen wurden anschließend durch Diffusionssimulationen mittels Finiter-Elemente-Methode untermauert. Für einen individuellen *dark spot* konnte gezeigt werden, dass seine Fläche zunächst wurzelförmig mit der Zeit zunimmt. Im weiteren Verlauf nähert sich das Wachstum jedoch einer linearen Flächenzunahme an. Die allgemeine Wachstumsgeschwindigkeit der *dark spots* untereinander unterscheidet sich, was auf eine unterschiedliche Stärke der Defekte schließen lässt. In der Arbeit gelang es sowohl die *dark spots* als auch die vom Rand ausgehende Degradation vereinheitlicht zu beschreiben. Der Gesamteinfluss auf eine

Probe konnte mit diesen Erkenntnissen durch eine einfache Simulation der Restfläche wiedergegeben werden. Dazu war ausschließlich ein lineares Flächenwachstum nötig und die Annahme einer Verteilung der Defektstärken in den Grenzen der experimentell Ermittelten. Die Summe der degradierten Fläche mehrerer zufällig platzierter *dark spots*, deren Flächendichte aus dem Experiment übernommen wurde, zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem zeitlichen Verlauf der experimentellen Daten. Das zeigt, dass diese wenigen Annahmen die Degradationsdynamik der Solarzellen für diesen Defekttyp gut beschreiben.

In einem weiteren Schritt greift die Arbeit den Unterschied der Messsignale der beiden verwendeten Messtechniken bildgebende Elektrolumineszenz (electroluminescence imaging, ELI) und lichtinduzierte Stromkartografierung (light beam induced current, LBIC) auf. Die Untersuchungen an den *dark spots* zeigten einen unterschiedlichen Signalverlauf über den Defekt hinweg. Die Ursachen dafür wurden unter Zuhilfenahme von elektrischen Netzwerksimulationen untersucht. Dazu wurden 1-Dioden-Ersatzschaltkreise für die Simulation der Signalquelle herangezogen. Diese Signalquellen repräsentieren jeweils einen Bildpunkt der jeweiligen Messmethode. Durch eine laterale Verschaltung dieser Ersatzschaltkreise entsteht eine Repräsentation der gesamten Probe. Lokale Änderungen einzelner elektrischer Parameter dieser Repräsentation wurden nun eingebracht und ihr Effekt auf die simulierten Signale in ELI und LBIC untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass eine sprunghafte Änderung des Kontaktwiderstandes an der Rückelektrode nicht als Ursache für den erhaltenen Signalverlauf in Frage kommt. Vielmehr ist von einer graduellen Änderung dieses Widerstandes auszugehen. Die beobachtete Kante als scharfer Kontrast, die im ELI den *dark spot* begrenzt, kann auf eine starke Sensitivität des Signales auf den Serienwiderstand im Allgemeinen und den Kontaktwiderstand am Rückkontakt im Speziellen zurückgeführt werden.

Eine Ausweitung der bildgebenden Verfahren durch das Einschließen von strominduzierten Lock-in Wärmebildern (DLIT) und die Untersuchung eines weiteren Defekttyps (Kurzschluss) ergab die Möglichkeit einer umfassenden Gegenüberstellung. Dabei wurden die experimentellen Messsignale der Proben mit Defekten den elektrischen Ursachen und deren simulierten Messsignalen gegenübergestellt. Damit konnten einerseits die Parameter im Ersatzschaltbild als Ursache gezeigt werden. Andererseits konnte den Defekten ein „Fingerabdruck“ durch eine kombinierte Betrachtung in den drei bildgebenden Messtechniken zugeordnet werden.

Die Netzwerksimulationen stellten sich auch als geeignet heraus, um die Signalver-

läufe von Strukturierungsdefekten in organischen Solarmodulen zu untersuchen. Zur Herstellung monolithisch verschalteter Zellen sind drei einzelne Strukturierungen nötig, die die Schichtung der organischen Schichten geeignet unterbrechen. Diese drei Strukturierungslinien unterscheiden sich in ihrer Art und Aufgabe, weshalb sie in der exakten Reihenfolge und möglichst dicht nebeneinander liegen. Mittels ELI und DLIT wurden Proben untersucht, die Strukturierungsdefekte aufwiesen. Im Speziellen wurden Überschneidungen einzelner Strukturierungslinien mit einer anderen Strukturierungslinie betrachtet. Ergänzend zu den experimentellen Ergebnissen wurden die Signale der Messungen dieser Defekte mit Hilfe der Netzwerksimulationen nachgebildet.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich die Messsignale von allen drei Messtechniken (ELI, LBIC und DLIT) mit einem gemeinsamen Satz an elektrischen Parametern erzeugen lassen. Die Simulation ermöglicht einen Einblick in den lateralen Spannungsverlauf sowie die lokal fließenden Ströme.

Der letzte Teil der Arbeit geht einen Schritt weiter und versucht aus den Messsignalen von ELI und LBIC Rückschlüsse auf elektrische Parameter der Probe zu ziehen. Dabei wird insbesondere auf den Serienwiderstand, dessen Änderung in diesem Fall am Kontaktwiderstand der Rückelektrode auftritt, eingegangen. Damit wären quantitative Aussagen über die Änderung und den Betrag des Serienwiderstandes und des Parallelwiderstandes von Solarzellen möglich. Durch Vereinfachen des 1-Dioden-Netzwerks zu einer entkoppelten Matrix aus 1-Dioden-Modellen wird zunächst die Grundlage für eine handhabbare mathematische Beschreibung gelegt. Anschließend werden über die Kontinuitätsgleichung bzw. die Kirchhoffschen Gesetze Bestimmungsgleichungen für das Modell aufgestellt. Dabei ergibt sich ein nichtlineares Gleichungssystem 2. Ordnung. Die Gleichungen dieses entkoppelten Modells zeigen das gleiche Verhalten des Messsignales von ELI und LBIC bezüglich des Serienwiderstandes, wie die Netzwerksimulationen. Die Gleichungen ermöglichen jedoch einen analytischen Ansatz. Zur Ermittlung der Bestimmungsgleichungen für den Serien- und Parallelwiderstand wurde das Gleichungssystem gelöst. Als experimenteller Beleg wurden ELI und LBIC Messungen an einer Si-Solarzelle mit bekanntem und veränderbarem Serienwiderstand durchgeführt, da es nicht möglich war aussagekräftige Daten von organischen Zellen zu bekommen. Es konnte gezeigt werden, dass eine direkte Berechnung des Serienwiderstandes und des Parallelwiderstandes theoretisch möglich ist. Eine Änderung dieser Größen lässt sich aus entsprechenden Messsignaländerungen von ELI und LBIC errechnen. Dazu müssen alle anderen in-

volvierten Parameter aus dem Gleichungssystem bekannt sein. Die experimentellen Befunde zum variablen Serienwiderstand zeigen den durch die Theorie ermittelten Verlauf. Dabei bricht das ELI Signal bei einer Verdopplung des Serienwiderstandes bereits auf 50 % ein, wohingegen das LBIC Signal erst zwei Größenordnungen später seinen 50 % Wert erreicht. Insgesamt ergibt sich ein Widerstandsbereich von ca. vier Größenordnungen in denen die kombinierte Auswertung sensitiv auf den Serienwiderstand ist.

Ausblick

Im Zusammenhang mit den Dynamikuntersuchungen der *dark spots* wurden auch Titanoxid TiO_x Schichten zur Hemmung der Degradation untersucht. Zur zeitaufgelösten Messung der Degradation für verschiedene Architekturen der Zellen bietet sich die schnelle ELI Messung an. Da bei beschleunigten Alterungstests unter kontrollierten Umweltbedingungen, wie z. B. erhöhte Temperatur, erhöhte Luftfeuchtigkeit oder Sonnenbestrahlung, die Alterung nur kurz für die Messungen unterbrochen werden muss. Die direkte Messung der Funktionalität mittels LBIC ist für eine vergleichbare Ortsauflösung viel zeitaufwendiger und kann damit die effektive Degradation leichter beeinflussen. Bei der Betrachtung der quantitativen Abnahme der PCE stößt eine ELI Messung, insbesondere Einzelmessungen, jedoch schnell an ihre Grenzen. Inwieweit einzelne Bereiche der Zelle zur PCE beitragen lässt sich mit LBIC wesentlich leichter ermitteln. Daher sollten zur gegenseitigen Ergänzung beide Messtechniken zum Einsatz kommen. Die schnellen ELI Messungen, um regelmäßig eine Übersicht über den Verlauf der Degradation zu haben, und zu ausgewählten Zeitpunkten aussagekräftige ergänzende LBIC Messungen. Diese beschleunigten Messungen würden es erlauben mittels unverkapselter Proben systematisch nach Materialien und Architekturen zu suchen, die dem *dark spot* Wachstum entgegenwirken.

Das systematische Untersuchen der Erscheinungsbilder von Defekten in unterschiedlichen bildgebenden Verfahren bildet einen Beitrag zur Katalogisierung der Defekte. Dieser Katalog will einen bijektiven Zusammenhang zwischen Defekttypen und dem Ensemble an Erscheinungsbildern in den unterschiedlichen Messtechniken herstellen. Damit wird die Möglichkeit geschaffen, mit kleinstmöglichem Messauf-

wand eine Klassifizierung oder Abgrenzung dieser Defekte zu erreichen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden noch weitere Defekte untersucht. Diese können in zwei Klassen eingeteilt werden. Es gibt Defekttypen, die sich im MDM nicht so modellieren lassen, dass eine Abgrenzung von anderen Defekttypen möglich ist. Hier lässt sich z. B. ein Loch in der lochleitende Schicht nicht von einem Loch in der elektronleitenden Schicht unterscheiden, da beide Typen durch eine Änderung im lokalen Serienwiderstand zu berücksichtigen wären. Die zweite Klasse sind entsprechend Defekttypen, die durch das Ensemble der einbezogenen Messtechniken nicht unterschieden werden können. Diese Klassen sind nicht notwendigerweise disjunkt. Es zeigt sich hier noch Potenzial sowohl im Experimentellen, als auch im Theoretischen. Experimentell kann der Frage weiter nachgegangen werden, welche weiteren Messtechniken nötig sind, um einzelne Defekttypen unterscheiden zu können. Weiterhin ist im Hinblick auf eine industrielle Anwendung auch zu betrachten, in welcher Phase der Herstellung eine Messung besonders aussagekräftig ist. Besonders geeignete weitere Methoden sind hier bildgebende Photolumineszenz (photoluminescenc imaging, PLI) und ILIT sowie optische Mikroskopie. Diese Methoden wurden in dieser Arbeit experimentell unterstützend eingesetzt, ihre Einbeziehung in das MDM ist aber noch offen. Hier zeigt sich auch ein Punkt im Potential der theoretischen Beschreibung: Das Einbeziehen weiterer Methoden in die Simulation. Weitere Untersuchungen sind hier möglich, inwieweit das MDM die Möglichkeit bietet, diese oder andere Methoden zu simulieren. Für eine PLI Implementierung ist unter Umständen eine Anpassung des Ersatzschaltkreises hin zu einem 2-Dioden-Modell zielführend, um Shockley-Read-Hall Rekombination, ein nichtstrahlende Rekombination, besser beschreiben zu können.

Das weiterentwickelte MDM zeigt seine Grenzen dadurch, dass kleine Strukturen aufgrund des äquidistanten Rasters schlecht aufgelöst werden können. Der Rechenaufwand, insbesondere für LBIC Simulationen wird sehr schnell sehr groß, was nur eine Knotenanzahl von ca. 1000 bis 10 000 zulässt. Die Vorteile des Simulationsprogrammes liegen in seinem einfachen und modularen Aufbau, dadurch ist es möglich, die Simulation an neue Problemstellungen anzupassen. Das könnte z. B. eine Erweiterung des 1-Dioden-Modells auf ein 2-Dioden-Modell sein, um Effekte der nichtstrahlenden Rekombination besser berücksichtigen zu können. Die Architektur des Programmes erlaubt auch eine Optimierung zu implementieren. Damit könnten flächig homogene elektrische Parameter extrahiert werden, die die IV-Kurve oder ein

Messsignal eines bildgebenden Messverfahrens anpassen. Das resultiert in lokalen elektrischen Parametern, im Gegensatz zu globalen Parametern aus den Shockley-Anpassungen an IV-Kurven. Diese lokalen Parameter bilden die Grundlage für ein lokal differenzierbares Verhalten von flächigen Proben. Das Modell kann in einem weiteren Schritt auch weiterentwickelt werden, um lateral inhomogene Proben und Defekte zu fitten. Hierzu ist der Einsatz einer Verteilungsfunktion für die Inhomogenität (einschließlich Defekte) ratsam, um den Parameterraum beherrschbar zu halten.

Der komplementäre Informationscharakter der von ELI und LBIC erhaltenen Daten stellt sich als geeignet dar, um quantitative Aussagen über die lokalen Widerstände flächig untersuchbarer Proben zu machen. Die noch nicht gelösten Aufgaben stellen sich einerseits in den nicht bekannten sonstigen elektrischen Parametern und andererseits in einer Kalibrierung der Eingabeparameter, und damit in den Faktoren die die ELI Intensität mit der Diodenspannung und die LBIC Anregungsintensität mit dem Photostrom verknüpfen. Zur Bestimmung dieser offenen Parameter kann versucht werden, durch iteratives Berechnen der elektrischen Parameter, die experimentellen globalen Kenngrößen der Probe wie z.B. den Kurzschlussstrom J_{SC} , die offene Klemmspannung V_{OC} oder die gesamte globale IV-Kurve der Probe zu approximieren. Solche Verfahren wurden z.B. von Seeland et al. [90] erfolgreich angewandt. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, diese Parameter aus anderen Verfahren zu extrahieren und als Grundlage zu verwenden. Dabei werden diese Parameter jedoch durch das im jeweiligen Verfahren eingesetzte Modell belastet oder die jeweiligen Verfahren liefern eine ausreichende Beschreibung. Dann wird durch das hier vorgestellte Verfahren keine Mehrinformation erzeugt. Die wohl vielversprechendste Herangehensweise an die bestehenden Grenzen liegt darin, alle elektrischen Parameter gemeinsam an das aus ELI und LBIC erhaltene Modell anzupassen. Entsprechend ist eine Überbestimmung des Gleichungssystems nötig, was durch mehrere ELI und/oder LBIC Messungen erreicht wird. Das bietet die Möglichkeit einer interessanten Untersuchung, wie viele Einzelmessungen für die unterschiedlichen Methoden und an welchen Arbeitspunkten nötig und sinnvoll sind, um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten.

Literatur

- [1] M. E. Becquerel. „Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires“. In: *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences* 9 (1839), S. 561–567.
- [2] H. Hertz. „Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electrische Entladung“. In: *Annalen der Physik und Chemie* 267.8 (1887), S. 983–1000. DOI: 10.1002/andp.18872670827.
- [3] W. Hallwachs. „Ueber den Einfluss des Lichtes auf electrostatisch geladene Körper“. In: *Annalen der Physik und Chemie* 269.2 (1888), S. 301–312. DOI: 10.1002/andp.18882690206.
- [4] A. Einstein. „Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt“. In: *Annalen der Physik* 322.6 (1905), S. 132–148. DOI: 10.1002/andp.19053220607.
- [5] P. Würfel. *Physik der Solarzellen*. Spektrum, Akad. Verlag, 2000.
- [6] I. H. Campbell, T. W. Hagler, D. L. Smith und J. P. Ferraris. „Direct Measurement of Conjugated Polymer Electronic Excitation Energies Using Metal/Polymer/Metal Structures“. In: *Physical Review Letters* 76.11 (März 1996), S. 1900–1903. DOI: 10.1103/physrevlett.76.1900.
- [7] B. A. Gregg und M. C. Hanna. „Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation“. In: *Journal of Applied Physics* 93.6 (März 2003), S. 3605–3614. DOI: 10.1063/1.1544413.
- [8] X.-Y. Zhu, Q. Yang und M. Muntwiler. „Charge-Transfer Excitons at Organic Semiconductor Surfaces and Interfaces“. In: *Accounts of Chemical Research* 42.11 (Nov. 2009), S. 1779–1787. DOI: 10.1021/ar800269u.
- [9] W. Chen, M. P. Nikiforov und S. B. Darling. „Morphology characterization in organic and hybrid solar cells“. In: *Energy & Environmental Science* 5.8 (2012), S. 8045. DOI: 10.1039/c2ee22056c.

- [10] G. J. Hedley, A. J. Ward, A. Alekseev, C. T. Howells, E. R. Martins, L. A. Serrano, G. Cooke, A. Ruseckas und I. D. W. Samuel. „Determining the optimum morphology in high-performance polymer-fullerene organic photovoltaic cells“. In: *Nature Communications* 4 (Dez. 2013). DOI: 10.1038/ncomms3867.
- [11] J. A. Bartelt, J. D. Douglas, W. R. Mateker, A. E. Labban, C. J. Tassone, M. F. Toney, J. M. J. Fréchet, P. M. Beaujuge und M. D. McGehee. „Controlling Solution-Phase Polymer Aggregation with Molecular Weight and Solvent Additives to Optimize Polymer-Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells“. In: *Advanced Energy Materials* 4.9 (März 2014), S. 1301733. DOI: 10.1002/aenm.201301733.
- [12] D. Baran, R. S. Ashraf, D. A. Hanifi, M. Abdelsamie, N. Gasparini, J. A. Röhr, S. Holliday, A. Wadsworth, S. Lockett, M. Neophytou, C. J. M. Emmott, J. Nelson, C. J. Brabec, A. Amassian, A. Salleo, T. Kirchartz, J. R. Durrant und I. McCulloch. „Reducing the efficiency–stability–cost gap of organic photovoltaics with highly efficient and stable small molecule acceptor ternary solar cells“. In: *Nature Materials* 16.3 (Nov. 2016), S. 363–369. DOI: 10.1038/nmat4797.
- [13] C. for Instruments und M. Methods of Observation (CIMO) 8th session (19–30 October 1981; Mexico City. „Commission for Instruments and Methods of Observation (CIMO) - Abridged final report of the eighth session“. In: Hrsg. von W. M. O. (WMO). 1982.
- [14] M. M. Mandoc, F. B. Kooistra, J. C. Hummelen, B. de Boer und P. W. M. Blom. „Effect of traps on the performance of bulk heterojunction organic solar cells“. In: *Applied Physics Letters* 91.26 (Dez. 2007), S. 263505. DOI: 10.1063/1.2821368.
- [15] R. Rösch, D. M. Tanenbaum, M. Jorgensen, M. Seeland, M. Baerenklau, M. Hermenau, E. Voroshazi, M. T. Lloyd, Y. Galagan, B. Zimmermann, U. Würfel, M. Hoesel, H. F. Dam, S. A. Gevorgyan, S. Kudret, W. Maes, L. Lutsen, D. Vanderzande, R. Andriessen, G. Teran-Escobar, M. Lira-Cantu, A. Rivaton, G. Y. Uzunoglu, D. Germack, B. Andreasen, M. V. Madsen, K. Norman, H. Hoppe und F. C. Krebs. „Investigation of the degradation mechanisms of a variety of organic photovoltaic devices by combination of imaging techniques-the ISOS-3 inter-laboratory collaboration“. In: *Energie & Environmental Science* 5.4 (Apr. 2012), 6521–6540. DOI: {10.1039/c2ee03508a}.

- [16] A. Armin, M. Velusamy, P. Wolfer, Y. Zhang, P. L. Burn, P. Meredith und A. Pivrikas. „Quantum Efficiency of Organic Solar Cells: Electro-Optical Cavity Considerations“. In: *ACS Photonics* 1.3 (Feb. 2014), S. 173–181. DOI: 10.1021/ph400044k.
- [17] T. Kirchartz, T. Agostinelli, M. Campoy-Quiles, W. Gong und J. Nelson. „Understanding the Thickness-Dependent Performance of Organic Bulk Heterojunction Solar Cells: The Influence of Mobility, Lifetime, and Space Charge“. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 3.23 (Nov. 2012), S. 3470–3475. DOI: 10.1021/jz301639y.
- [18] J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, S. C. Moratti und A. B. Holmes. „Exciton diffusion and dissociation in a poly(p-phenylenevinylene)/C60 heterojunction photovoltaic cell“. In: *Applied Physics Letters* 68.22 (Mai 1996), S. 3120–3122. DOI: 10.1063/1.115797.
- [19] H. Hoppe und N. S. Sariciftci. „Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells“. In: *Journal of Materials Chemistry* 16.1 (2006), S. 45–61. DOI: 10.1039/b510618b.
- [20] M. Sommer, A. Lang und M. Thelakkat. „Crystalline-Crystalline Donor-Acceptor Block Copolymers“. In: *Angewandte Chemie International Edition* 47.41 (Sep. 2008), S. 7901–7904. DOI: 10.1002/anie.200802725.
- [21] J. Zhao, A. Swinnen, G. V. Assche, J. Manca, D. Vanderzande und B. V. Mele. „Phase Diagram of P3HT/PCBM Blends and Its Implication for the Stability of Morphology“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 113.6 (Feb. 2009), S. 1587–1591. DOI: 10.1021/jp804151a.
- [22] V. Turkovic, S. Engmann, G. Gobsch und H. Hoppe. „Methods in determination of morphological degradation of polymer:fullerene solar cells“. In: *Synthetic Metals* 161.23-24 (Jan. 2012), S. 2534–2539. DOI: 10.1016/j.synthmet.2011.09.014.
- [23] O. Synooka, K.-R. Eberhardt, C. R. Singh, F. Hermann, G. Ecke, B. Ecker, E. von Hauff, G. Gobsch und H. Hoppe. „Influence of Thermal Annealing on PCDTBT:PCBM Composition Profiles“. In: *Advanced Energy Materials* 4.5 (Jan. 2013), S. 1300981. DOI: 10.1002/aenm.201300981.

- [24] M. Jørgensen, K. Norrman und F. C. Krebs. „Stability/degradation of polymer solar cells“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92.7 (2008). Degradation and Stability of Polymer and Organic Solar Cells, S. 686–714. DOI: 10.1016/j.solmat.2008.01.005.
- [25] M. Manceau, E. Bundgaard, J. E. Carlé, O. Hagemann, M. Helgesen, R. Søndergaard, M. Jørgensen und F. C. Krebs. „Photochemical stability of π -conjugated polymers for polymer solar cells: a rule of thumb“. In: *Journal of Materials Chemistry* 21.12 (Feb. 2011), S. 4132. DOI: 10.1039/c0jm03105d.
- [26] B. J. T. de Villers, K. A. O’Hara, D. P. Ostrowski, P. H. Biddle, S. E. Shaheen, M. L. Chabiny, D. C. Olson und N. Kopidakis. „Removal of Residual Diiodooctane Improves Photostability of High-Performance Organic Solar Cell Polymers“. In: *Chemistry of Materials* 28.3 (Jan. 2016), S. 876–884. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b04346.
- [27] M. O. Reese, A. M. Nardes, B. L. Rupert, R. E. Larsen, D. C. Olson, M. T. Lloyd, S. E. Shaheen, D. S. Ginley, G. Rumbles und N. Kopidakis. „Photoinduced Degradation of Polymer and Polymer-Fullerene Active Layers: Experiment and Theory“. In: *Advanced Functional Materials* 20.20 (Aug. 2010), S. 3476–3483. DOI: 10.1002/adfm.201001079.
- [28] S. Shoaee und J. R. Durrant. „Oxygen diffusion dynamics in organic semiconductor films“. In: *Journal of Materials Chemistry C* 3.39 (2015), S. 10079–10084. DOI: 10.1039/c5tc02822a.
- [29] Y. W. Soon, S. Shoaee, R. S. Ashraf, H. Bronstein, B. C. Schroeder, W. Zhang, Z. Fei, M. Heeney, I. McCulloch und J. R. Durrant. „Material Crystallinity as a Determinant of Triplet Dynamics and Oxygen Quenching in Donor Polymers for Organic Photovoltaic Devices“. In: *Advanced Functional Materials* 24.10 (Okt. 2013), S. 1474–1482. DOI: 10.1002/adfm.201302612.
- [30] L. Dou, J. You, Z. Hong, Z. Xu, G. Li, R. A. Street und Y. Yang. „25th Anniversary Article: A Decade of Organic/Polymeric Photovoltaic Research“. In: *Advanced Materials* 25.46 (Sep. 2013), S. 6642–6671. DOI: 10.1002/adma.201302563.
- [31] N. C. Giebink, G. P. Wiederrecht, M. R. Wasielewski und S. R. Forrest. „Ideal diode equation for organic heterojunctions. I. Derivation and application“. In: *Physical Review B* 82.15 (2010), S. 155305. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.155305.

- [32] H. Hoppe, M. Seeland und B. Muhsin. „Optimal geometric design of monolithic thin-film solar modules: Architecture of polymer solar cells“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 97.SI (Feb. 2012). Conference on Global Organic Photovoltaics (GOPV), Hangzhou, PEOPLES R CHINA, 2011, 119–126. DOI: 10.1016/j.solmat.2011.09.037.
- [33] P. Würfel, S. Finkbeiner und E. Daub. „Generalized Planck’s radiation law for luminescence via indirect transitions“. In: *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 60.1 (Jan. 1995), S. 67–70. DOI: 10.1007/BF01577615.
- [34] W. van Roosbroeck und W. Shockley. „Photon-Radiative Recombination of Electrons and Holes in Germanium“. In: *Physical Review* 94.6 (Juni 1954), S. 1558–1560. DOI: 10.1103/physrev.94.1558.
- [35] M. Planck. „Ueber irreversible Strahlungsvorgänge“. In: *Annalen der Physik* 306.1 (1900), S. 69–122. DOI: 10.1002/andp.19003060105.
- [36] M. Planck. „Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspectrum“. In: *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* 2 (1900), S. 237.
- [37] P. Würfel. „The chemical potential of radiation“. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 15.18 (Juni 1982), S. 3967–3985. DOI: 10.1088/0022-3719/15/18/012.
- [38] Andor, Hrsg. *iKon-M 934 Series*. Andor. 13. Feb. 2018. URL: http://www.andor.com/pdfs/specifications/Andor_iKon-M_934_Specifications.pdf.
- [39] I. Quantum Scientific Imaging, Hrsg. *Understanding CCD Read Noise*. 3. Nov. 2017. URL: http://www.qsimaging.com/ccd_noise.html.
- [40] Andor, Hrsg. *Read Noise*. 3. Nov. 2017. URL: <http://www.andor.com/learning-academy/read-noise-understanding-scmos-read-noise>.
- [41] M. Seeland, C. Kästner und H. Hoppe. „Quantitative evaluation of inhomogeneous device operation in thin film solar cells by luminescence imaging“. In: *Applied Physics Letters* 107.7, 073302 (Sep. 2015). DOI: 10.1063/1.4929343.
- [42] F. C. Krebs und M. Jorgensen. „2D Characterization of OPV from Single and Tandem Cells to Fully Roll-to-Roll Processed Modules with and without Electrical Contact“. In: *Advanced Optical Materials* 2.5 (Mai 2014), 465–477. DOI: 10.1002/adom.201400016.

- [43] J. Bergqvist, E. A. Tholén und O. Inganäs. „LED array scanner for inline characterization of thin film photovoltaic modules“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 157 (Dez. 2016), S. 1057–1064. DOI: 10.1016/j.solmat.2016.08.010.
- [44] M. Seeland. „Ortsaufgelöste Charakterisierung organischer Solarzellen mittels Lumineszenzstrahlung“. Diss. Technische Universität Ilmenau, 2015.
- [45] *MODEL SR810 DSP Lock-In Amplifier*. Stanford Research Systems. 1290-D Reamwood Avenue, Sunnyvale, California 94089, Jan. 2005.
- [46] *Thorlabs BlueLine™ Series Laser Diode Controller LDC2xx*. Thorlabs GmbH. Juni 2006.
- [47] G. Busse, D. Wu und W. Karpen. „Thermal wave imaging with phase sensitive modulated thermography“. In: *Journal of Applied Physics* 71.8 (1992), S. 3962–3965. DOI: 10.1063/1.351366.
- [48] J. Isenberg, S. Riepe, S. W. Glunz und W. Warta. „Imaging method for laterally resolved measurement of minority carrier densities and lifetimes: Measurement principle and first applications“. In: *Journal of Applied Physics* 93.7 (2003), S. 4268–4275. DOI: 10.1063/1.1555688.
- [49] O. Breitenstein und M. Langenkamp. *Lock-In Thermography-Basics and use for functional diagnostics of electronic components. 2003*. Berlin/Heidelberg: Springer Verlag, 2003.
- [50] *2460 SourceMeter® SMU Instrument Datasheet*.
- [51] O. Breitenstein, W. Eberhardt und K. Iwig. „Imaging the local forward current density of solar cells by dynamical precision contact thermography“. In: *Proceedings of 1994 IEEE 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion - WCPEC (A Joint Conference of PVSC, PVSEC and PSEC)*. IEEE, 1994. DOI: 10.1109/wcpec.1994.520530.
- [52] I. E. Konovalov, O. Breitenstein und K. Iwig. „Local current-voltage curves measured thermally (LIVT): A new technique of characterizing PV cells“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 48.1-4 (Nov. 1997), S. 53–60. DOI: 10.1016/s0927-0248(97)00069-x.

- [53] O. Breitenstein, J. P. Rakotoniaina und M. H. A. Rifai. „Quantitative evaluation of shunts in solar cells by lock-in thermography“. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 11.8 (2003), S. 515–526. DOI: 10.1002/pip.520.
- [54] O. Breitenstein, W. Warta und M. Langenkamp. *Lock-in Thermography*. Springer Berlin Heidelberg, 2010. DOI: 10.1007/978-3-642-02417-7.
- [55] D. Fluhr, S. Züfle, B. Muhsin, R. Ötting, M. Seeland, R. Roesch, U. S. Schubert, B. Ruhstaller, S. Krischok und H. Hoppe. „Aluminum Electrode Insulation Dynamics via Interface Oxidation by Reactant Diffusion in Organic Layers“. In: *physica status solidi (a)* (Sep. 2018). DOI: 10.1002/pssa.201800474.
- [56] J. McElvain, H. Antoniadis, M. R. Hueschen, J. N. Miller, D. M. Roitman, J. R. Sheats und R. L. Moon. „Formation and growth of black spots in organic light-emitting diodes“. In: *Journal of Applied Physics* 80.10 (1996), S. 6002–6007. DOI: 10.1063/1.363598.
- [57] B. M. Schaer, F. Nüesch, D. Berner, W. Leo und L. Zuppiroli. „Water vapor and oxygen degradation mechanisms in organic light emitting diodes“. In: *Advanced Functional Materials* 11.2 (Apr. 2001), S. 116–121. DOI: 10.1002/1616-3028(200104)11:2<116::AID-ADFM116>3.3.CO;2-2.
- [58] R. Czerw, D. L. Carroll, H. S. Woo, Y. B. Kim und J. W. Park. „Nanoscale observation of failures in organic light-emitting diodes“. In: *Journal of Applied Physics* 96.1 (Juli 2004), S. 641–644. DOI: 10.1063/1.1759398.
- [59] S. F. Lim, W. Wang und S. J. Chua. „Degradation of organic light-emitting devices due to formation and growth of dark spots“. In: *Materials Science and Engineering: B* 85.2–3 (2001), S. 154–159. DOI: 10.1016/S0921-5107(01)00599-2.
- [60] H. Neugebauer, C. Brabec, J. Hummelen und N. Sariciftci. „Stability and photodegradation mechanisms of conjugated polymer/fullerene plastic solar cells“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 61.1 (Feb. 2000), S. 35–42. DOI: 10.1016/S0927-0248(99)00094-X.
- [61] J. M. Kroon, M. M. Wienk, W. J. H. Verhees und J. C. Hummelen. „Accurate efficiency determination and stability studies of conjugated polymer/fullerene

- solar cells“. In: *Thin Solid Films* 403 (2002), S. 223–228. DOI: 10.1016/S0040-6090(01)01589-9.
- [62] M. Glatthaar, M. Niggemann, B. Zimmermann, P. Lewer, M. Riede, A. Hinsch und J. Luther. „Organic solar cells using inverted layer sequence“. In: *Thin Solid Films* 491.1-2 (2005), S. 298–300. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.06.006.
- [63] F. C. Krebs. „Air stable polymer photovoltaics based on a process free from vacuum steps and fullerenes“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92.7 (2008), S. 715–726. DOI: 10.1016/j.solmat.2008.01.013.
- [64] B. Zimmermann, U. Würfel und M. Niggemann. „Longterm stability of efficient inverted P3HT:PCBM solar cells“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93.4 (2009), S. 491–496. DOI: 10.1016/j.solmat.2008.12.022.
- [65] R. Rosch, D. M. Tanenbaum, M. Jorgensen, M. Seeland, M. Barenklau, M. Hermenau, E. Voroshazi, M. T. Lloyd, Y. Galagan, B. Zimmermann, U. Würfel, M. Hosel, H. F. Dam, S. A. Gevorgyan, S. Kudret, W. Maes, L. Lutsen, D. Vanderzande, R. Andriessen, G. Teran-Escobar, M. Lira-Cantu, A. Rivaton, G. Y. Uzunoglu, D. Germack, B. Andreasen, M. V. Madsen, K. Norrman, H. Hoppe und F. C. Krebs. „Investigation of the degradation mechanisms of a variety of organic photovoltaic devices by combination of imaging techniques-the ISOS-3 inter-laboratory collaboration“. In: *Energy & Environmental Science* 5.4 (2012), S. 6521–6540. DOI: 10.1039/c2ee03508a.
- [66] S. A. Gevorgyan, M. V. Madsen, H. F. Dam, M. Jorgensen, C. J. Fell, K. E. Anderson, B. C. Duck, A. Mescheloff, E. A. Katz, A. Elschner, R. Roesch, H. Hoppe, M. Hermenau, M. Riede und F. C. Krebs. „Interlaboratory outdoor stability studies of flexible roll-to-roll coated organic photovoltaic modules: Stability over 10,000 h“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 116 (2013), S. 187–196. DOI: 10.1016/j.solmat.2013.04.024.
- [67] T. Jeranko, H. Tributsch, N. Sariciftci und J. Hummelen. „Patterns of efficiency and degradation of composite polymer solar cells“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 83.2-3 (Juni 2004), S. 247–262. DOI: 10.1016/j.solmat.2004.02.028.
- [68] M. Seeland, R. Rösch und H. Hoppe. „Luminescence imaging of polymer solar cells: Visualization of progressing degradation“. In: *Journal of Applied Physics* 109.6 (März 2011), S. 064513. DOI: 10.1063/1.3553864.

- [69] M. T. Lloyd, C. H. Peters, A. Garcia, I. V. Kauvar, J. J. Berry, M. O. Reese, M. D. McGehee, D. S. Ginley und D. C. Olson. „Influence of the hole-transport layer on the initial behavior and lifetime of inverted organic photovoltaics“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95.5 (Mai 2011), S. 1382–1388. DOI: 10.1016/j.solmat.2010.12.036.
- [70] K. Feron, T. J. Nagle, L. J. Rozanski, B. B. Gong und C. J. Fell. „Spatially resolved photocurrent measurements of organic solar cells: Tracking water ingress at edges and pinholes“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 109 (Feb. 2013), S. 169–177. DOI: 10.1016/j.solmat.2012.10.027.
- [71] H. Klumbies, M. Karl, M. Hermenau, R. Rösch, M. Seeland, H. Hoppe, L. Mueller-Meskamp und K. Leo. „Water ingress into and climate dependent lifetime of organic photovoltaic cells investigated by calcium corrosion tests“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 120, Part B.SI (Jan. 2014), S. 685–690. DOI: 10.1016/j.solmat.2013.10.023.
- [72] S. Züfle, M. T. Neukom, S. Altazin, M. Zinggeler, M. Chrapa, T. Offermans und B. Ruhstaller. „An Effective Area Approach to Model Lateral Degradation in Organic Solar Cells“. In: *Advanced Energy Materials* 5.20 (2015), S. 1500835. DOI: 10.1002/aenm.201500835.
- [73] M. Jørgensen, K. Norrman, S. A. Gevorgyan, T. Tromholt, B. Andreasen und F. C. Krebs. „Stability of Polymer Solar Cells“. In: *Advanced Materials* 24.5 (Dez. 2011), S. 580–612. DOI: 10.1002/adma.201104187.
- [74] J. Crank. *The mathematics of diffusion*. eng. 2. ed., reprint. Oxford: Clarendon Press, 1976.
- [75] S. Harris. „Microscopic theory for the diffusive evolution of an isoconcentration surface“. In: *Physical Review A* 42.6 (6 1. Sep. 1990), S. 3504–3506. DOI: 10.1103/PhysRevA.42.3504.
- [76] K. Norrman, S. A. Gevorgyan und F. C. Krebs. „Water-Induced Degradation of Polymer Solar Cells Studied by H₂¹⁸O Labeling“. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 1.1 (Jan. 2009), S. 102–112. DOI: 10.1021/am800039w.
- [77] K. Norrman und F. C. Krebs. „Chemical degradation mechanisms of organic photovoltaics studied by TOF-SIMS and isotopic labeling“. In: *Organic Photovoltaics VI*. Hrsg. von Z. H. Kafafi und P. A. Lane. SPIE, Aug. 2005. DOI: 10.1117/12.613433.

- [78] K. Norrman und F. C. Krebs. „Lifetimes of organic photovoltaics: Using TOF-SIMS and $^{18}\text{O}_2$ isotopic labelling to characterise chemical degradation mechanisms“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90.2 (Jan. 2006), S. 213–227. DOI: 10.1016/j.solmat.2005.03.004.
- [79] K. Norrman, N. Larsen und F. Krebs. „Lifetimes of organic photovoltaics: Combining chemical and physical characterisation techniques to study degradation mechanisms“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90.17 (Nov. 2006), S. 2793–2814. DOI: 10.1016/j.solmat.2006.04.009.
- [80] K. Norrman, J. Alstrup, M. Jørgensen und F. C. Krebs. „Lifetimes of organic photovoltaics: photooxidative degradation of a model compound“. In: *Surface and Interface Analysis* 38.9 (Sep. 2006), S. 1302–1310. DOI: 10.1002/sia.2450.
- [81] F. C. Krebs und K. Norrman. „Analysis of the failure mechanism for a stable organic photovoltaic during 10 000 h of testing“. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 15.8 (2007), S. 697–712. DOI: 10.1002/pip.794.
- [82] R. H. French. „Electronic band structure of Al_2O_3 , with comparison to Alon and AlN“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 73.3 (März 1990), S. 477–489. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1990.tb06541.x.
- [83] R. Roesch, K. R. Eberhardt, S. Engmann, G. Gobsch und H. Hoppe. „Polymer solar cells with enhanced lifetime by improved electrode stability and sealing“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 117 (2013), S. 59–66. DOI: 10.1016/j.solmat.2013.05.013.
- [84] A. Zekry und A. Y. Al-Mazroo. „A distributed SPICE-model of a solar cell“. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 43.5 (1996), S. 691–700. DOI: 10.1109/16.491244.
- [85] B. Galiana, C. Algora, I. Rey-Stolle, I. G. Vara und Galiana. „A 3-D model for concentrator solar cells based on distributed circuit units“. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 52.12 (Dez. 2005), S. 2552–2558. DOI: 10.1109/TED.2005.859620.
- [86] J. S. Rajesh Gupta Otwin Breitenstein. „Characterization of crystalline silicon on glass (CSG) modules by surface potential mapping“. In: *22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 3-7 September 2007, Milan, Italy*. 2007.

- [87] R. Gupta, P. Somasundaran und D. Nandi. „Electrical Simulation and Characterization of Shunts in Solar Cells“. In: *Mechanical and Aerospace Engineering, ICMAE2011*. Bd. 110. Applied Mechanics and Materials. Trans Tech Publications, Jan. 2012, S. 2453–2457. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.110-116.2453.
- [88] P. Somasundaran, A. Sinha und R. Gupta. „Simulation and characterization of spatial variation of shunts in industrial solar cells by PSpice and dark lock-in infrared thermography“. In: *Proceedings of the 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*. 2012.
- [89] P. Somasundaran und R. Gupta. „Influence of local shunting on the electrical performance in industrial Silicon solar cells“. In: *Solar Energy* 139 (Dez. 2016), 581–590. DOI: 10.1016/j.solener.2016.10.020.
- [90] M. Seeland, R. Rösch und H. Hoppe. „Quantitative analysis of electroluminescence images from polymer solar cells“. In: *Journal of Applied Physics* 111.2, 024505 (Jan. 2012). DOI: {10.1063/1.3677981}.
- [91] B. E. Pieters und U. Rau. „A new 2D model for the electrical potential in a cell stripe in thin-film solar modules including local defects“. In: *Progress in Photovoltaics* 23.3 (März 2015), 331–339. DOI: {10.1002/pip.2436}.
- [92] F. W. Fecher, A. P. Romero, C. J. Brabec und C. Buerhop-Lutz. „Influence of a shunt on the electrical behavior in thin film photovoltaic modules – A 2D finite element simulation study“. In: *Solar Energy* 105 (Juli 2014), S. 494–504. DOI: 10.1016/j.solener.2014.04.011.
- [93] X. Wu, M. Bliss, A. Sinha, T. Betts, R. Gupta und R. Gottschalg. „Distributed electrical network modelling approach for spatially resolved characterisation of photovoltaic modules“. In: *IET Renewable Power Generation* 8.5 (2014), S. 459–466. DOI: 10.1049/iet-rpg.2013.0242.
- [94] T. J. B. W. M. Haynes David R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics (2016-2017)*. Hrsg. von W. M. Haynes. CRC Press, 2016.
- [95] M. Seeland und H. Hoppe. „Comparison of distributed vs. lumped series resistance modeling of thin-film solar cells and modules: Influence on the geometry-dependent efficiency“. In: *physica status solidi (a) applications and materials science* 212.9 (Sep. 2015), 1991–2000. DOI: 10.1002/pssa.201431886.

- [96] T. Trupke, E. Pink, R. A. Bardos und M. D. Abbott. „Spatially resolved series resistance of silicon solar cells obtained from luminescence imaging“. In: *Applied Physics Letters* 90.9 (Feb. 2007). DOI: 10.1063/1.2709630.
- [97] D. Hinken, K. Ramspeck, K. Bothe, B. Fischer und R. Brendel. „Series resistance imaging of solar cells by voltage dependent electroluminescence“. In: *Applied Physics Letters* 91.18 (Okt. 2007). DOI: 10.1063/1.2804562.
- [98] K. Ramspeck, K. Bothe, D. Hinken, B. Fischer, J. Schmidt und R. Brendel. „Recombination current and series resistance imaging of solar cells by combined luminescence and lock-in thermography“. In: *Applied Physics Letters* 90.15, 153502 (2007), S. 153502. DOI: 10.1063/1.2721138.
- [99] H. Kampwerth, T. Trupke, J. W. Weber und Y. Augarten. „Advanced luminescence based effective series resistance imaging of silicon solar cells“. In: *Applied Physics Letters* 93.20 (Nov. 2008). DOI: 10.1063/1.2982588.
- [100] M. Glatthaar, J. Haunschild, R. Zeidler, M. Demant, J. Greulich, B. Michl, W. Warta, S. Rein und R. Preu. „Evaluating luminescence based voltage images of silicon solar cells“. In: *Journal of Applied Physics* 108.1 (Juli 2010), S. 014501. DOI: 10.1063/1.3443438.
- [101] M. Glatthaar, J. Haunschild, M. Kasemann, J. Giesecke, W. Warta und S. Rein. „Spatially resolved determination of dark saturation current and series resistance of silicon solar cells“. In: *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* 4.1-2 (Feb. 2010), S. 13–15. DOI: 10.1002/pssr.200903290.
- [102] C. Shen, H. Kampwerth, M. Green, T. Trupke, J. Carstensen und A. Schütt. „Spatially resolved photoluminescence imaging of essential silicon solar cell parameters and comparison with CELLO measurements“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 109 (Feb. 2013), S. 77–81. DOI: 10.1016/j.solmat.2012.10.010.
- [103] O. Breitenstein, J. Bauer, D. Hinken und K. Bothe. „The reliability of thermography- and luminescence-based series resistance and saturation current density imaging“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 137 (Jan. 2015), S. 50–60. DOI: 10.1016/j.solmat.2015.01.017.
- [104] P. Song, J. Liu, M. Oliullah und Y. Wang. „Series resistance imaging of silicon solar cells by lock-in photoluminescence“. In: *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* 11.7 (Juli 2017). DOI: 10.1002/pssr.201700153.

-
- [105] F. Frühauf, J. Wong, J. Bauer und O. Breitenstein. „Finite element simulation of inhomogeneous solar cells based on lock-in thermography and luminescence imaging“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 162 (Apr. 2017), 103–113. DOI: 10.1016/j.solmat.2016.12.037.
- [106] C. Kästner, M. Seeland, D. A. M. Egbe und H. Hoppe. „Locally resolved large scale phase separation in polymer:fullerene blends“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 4.4 (2016), 1244–1250. DOI: 10.1039/c5ta07004j.
- [107] M. Gruber, A. Mueller, V. Jovanov, M. J. Walter und V. Wagner. „Direct Visualization of Charge-Extraction in Metal-Mesh Based OPV Cells by Light-Biased LBIC“. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 7.4 (Juli 2017), 1042–1049. DOI: 10.1109/JPHOTOV.2017.2699230.

Danksagung

Ich möchte mich zunächst bei Prof. em. Dr. Gerhard Gobsch bedanken. Er hat mich am Lehrstuhl aufgenommen und mein Promotionsvorhaben durch kritisches Nachfragen tatkräftig unterstützt. Des Weiteren möchte ich Prof. Dr Stefan Krischok für die Übernahme der wissenschaftlichen Betreuung der Arbeit nach der Pensionierung von Herrn Gobsch danken. Bei Dr. Harald Hoppe möchte ich mich bedanken für die fachliche Betreuung der Arbeit sowie die ausführlichen fachliche Diskussionen, die mir weitere Blickwinkel auf anliegende Fragestellungen aufzeigten. Bedanken möchte ich mich auch bei Prof. Dr. Elisabeth von Hauff, die sich bereiterklärt hat als externe Gutachterin meine Arbeit zu bewerten.

Dank gebührt auch meinen Kollegen aus dem Fachgebiet Experimental Physik 1 der TU Ilmenau, der Arbeitsgruppe Hoppe des Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Friedrich-Schiller- Universität Jena und dem Fachgebiet Technische Physik 1 der TU Ilmenau, für die logistische und wissenschaftliche Unterstützung sowie die fachlichen Diskussionen. Insbesondere möchte ich mich bei Dr. Marko Seeland bedanken. Die tiefgreifenden und ergiebigen fachlichen Diskussionen und die kooperativen Arbeiten an Hard- und Software waren sehr zielführend und kurzweilig. Mein Dank gilt auch Dr. Buhan Mushin und Shahidul Alam für vielen Stunden Arbeit zur Herstellung der Proben, ohne diese meine Auswertungen nicht möglich gewesen wären. Auch bedanken will ich mich bei Dr. Rolf Ötting für die gemeinsamen Simulationsarbeiten und das angenehme Arbeitsklima in unseren gemeinsamen Büros.

An dieser Stelle möchte ich mich zum eine noch bei den Mitarbeitern der Fakultätswerk des IfP der TU für die verständnisvolle, kooperative und schnelle Zusammenarbeit bei allen meinen Konstruktionen bedanken. Zum anderen bei den Verwaltungsmitarbeitern und Verwaltungsmitarbeiterinnen der TU und hier insbesondere bei Tilo Nicolai für die stetige Unterstützung bei Verwaltungsangelegenheiten.

Abschließend danke ich meiner Familie, die mich so viele zusätzliche Stunden entbehren musste.

Eigenständigkeitserklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Dritte Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit, wenn nicht angegeben, nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalte der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich bin darauf hingewiesen worden, dass die Unrichtigkeit der vorstehenden Erklärung als Täuschungsversuch bewertet wird und gemäß §7 Abs. 8 der Promotionsordnung den Abbruch des Promotionsverfahrens zur Folge hat.

(Ort, Datum)

(Unterschrift)